# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## современные проблемы

## 1982

Под общей редакцией
академика
Я. М. КОЛОТЫРКИНА



МОСКВА «ХИМИЯ» 1982

УДК 541.1(047)

**Физическая** химия. Современные проблемы. Ежегодник/Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1982. — 248 с., ил.

Это вторая книга (первая вышла в 1980 г.) ежегодного издания, обобщающего современные достижения физикохимии. В нее включены обзоры, посвященные главным образом проблемам катализа и взаимосвязи строения и свойств вещества.

Рассмотрены механизм активации реагентов катализатором; катализ на цеолитах; ферментативный катализ электродных реакций; перенос водорода на мембранных катализаторах. Приведены современные представления о строении органических кристаллов, описаны новый хроматоструктурный метод изучения структуры молекул и методы электронного зонда для исследования строения поверхностей и тонких пленок.

Предназначена для научных работников и специалистов химической промышленности; будет полезна преподавателям вузов, аспирантам и студентам старших курсов.

248 с., 12 табл., 47 рис., 709 литературных ссылок.



Ф $\frac{1805000000\text{-}181}{050(01)\text{-}82}$ 25-83



# СОДЕРЖАНИЕ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Первая книга обзорного серийного издания «Физическая химия. Современные проблемы», вышедшая в свет осенью 1980 года, была благосклонно встречена научной общественностью и получила доброжелательные отзывы.

По замыслу это издание должно отразить достижения физикохимической науки по всем ведущим направлениям в нашей стране и за рубежом. Его главная цель — интеграция физической химии. Хотелось бы, чтобы оно помогало формированию аргументированного мнения о перспективности тех или иных физико-химических направлений, что необходимо как для развития самой науки, так и для разработки и интенсификации производственных процессов.

Представить в фундаментальных обзорах всю проблематику современной физической химии — такова задача нашего издания в целом. И возможно, успех первой книги связан именно с тем, что нам удалось сделать шаг к претворению этого замысла.

Теперь перед Вами вторая книга серии. Начиная с нее, издание обретает статус не только серийного, но и ежегодного. Вполне возможно, что читателями первых двух сборников окажутся одни и те же люди, но, безусловно, будет и приток новых читателей, поэтому мы считаем необходимым повторить некоторые общие принципы, положенные в основу издания.

В настоящее время становится все более очевидной необходимость объединения физической химии, которая на протяжении последних десятилетий сильно дифференцировалась. Объединяющие обзорные издания, конечно же, желательны в любой области знания. Для физической химии такие обзоры особенно необходимы, поскольку она составляет фундамент всей химической науки и является подлинной основой современной химической технологии.

Итак, статьи нашего ежегодного издания — обобщающие, обзорные. Поэтому мы выдвигаем перед авторами задачу дать материал по возможности «крупными мазками», не акцентируя внимания на результатах собственных исследований и не обременяя изложение излишними подробностями. Критически осветить современный уровень той или иной проблемы и оценить ее перспективы в форме, доступной возможно более широкой аудитории, — цель каждого отдельного обзора. В какой мере это достигнуто — судить читателю.

Совершенно очевидно, что согласовать научную строгость изложения с популяризацией основных идей нелегко. Поэтому каждому научному обзору предшествует сравнительно популярное вступление, определяющее место данной проблемы в более широкой области науки и техники. По отзывам читателей первой книги, эти вступления вызывают большой интерес. Реферат на английском языке будет полезен иностранному читателю.



В книге можно выделить две группы обзоров. Одна из них посвящена различным аспектам катализа, другая — структурным представлениям в химии.

Катализ — главный метод осуществления химических превращений в промышленности, ключ к интенсификации всех связанных с химией производств. Это основа современной технологии в химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической и фармацевтической промышленности. Большое значение имеет катализ и для процессов в живом организме, где все химические реакции регулируются действием биокатализаторов — ферментов. Поэтому обзоры по общим и специальным вопросам катализа являются важной частью нашего издания.

К фундаментальным вопросам катализа относится механизм активации реагентов катализатором. Новый подход к расчету энергии активации представлен в обзоре В. Б. Казанского. Данные колебательных спектров реагентов позволяют рассчитать кривые потенциальной энергии реагирующих связей в промежуточных комплексах каталитических реакций. Экстраполяция их к переходному состоянию позволяет количественно характеризовать энергии активации элементарных стадий. Рассмотренные примеры относятся к элементарной стадии переноса протона в кислотном катализе.

Наиболее распространенным из современных катализаторов — цеолитам, обеспечившим качественный скачок в производстве моторных топлив, посвящен обзор К. В. Топчиевой и Б. В. Романовского. Проанализирована связь каталитической активности цеолитов с их структурой, способы повышения селективности цеолитных катализаторов.

Обзор В. И. Березина и С. Д. Варфоломеева знакомит читателя с достижениями в сравнительно новой области — на стыке ферментативного катализа и электрохимических реакций. Сопряжение ферментативных и электродных процессов открывает заманчивую перспективу — реализовать, по аналогии с энергетикой живых систем, трансформацию энергии химических реакций в электрохимический потенциал. В статье обсуждены проблемы переноса электрона между электродом и активным центром фермента и создания ферментных электродов.

В обзоре В. М. Грязнова сопоставлены каталитические процессы с переносом водорода при участии как адсорбированных атомов водорода, так и атомов водорода, продиффундировавших сквозь катализатор. В последнем случае повышается селективность реакций гидрирования и дегидрирования, реализуется их сопряжение, что перспективно для создания малооперационных и менее энергоемких технологических процессов.

Структурным циклом мы начинаем публикацию обзоров по широкой проблеме «состав — структура — свойства» — проблеме, конечная цель которой состоит в создании веществ и материалов с заданным комплексом полезных свойств.

Активное использование структурных представлений — знаменательная черта современной химии.

Особенно значительно продвинулась органическая кристаллохимия, в рамках которой сегодня оказывается возможным не только описать конкретные структуры, но и сформулировать общие закономерности, определяющие строение кристаллов. Этому кругу вопросов посвящен обзор П. М. Зоркого, где наряду со статической моделью вещества рассмотрены современные методы изучения колебательного движения атомов и молекул в кристаллических органических соединениях.

В центре внимания обзора А. В. Киселева находятся органические молекулы, адсорбированные на поверхности твердого вещества. Изучение их строения стало возможным благодаря совместному использованию данных хроматографии с расчетами энергии адсорбции в атом-атомном приближении. Таким образом, хроматография выступила в новой роли, став основой структурного метода, названного хроматоскопией.

Реальное строение поверхности твердых тел и тонких пленок, столь важное для материаловедения, в настоящее время эффективно исследуют методами электронного зондирования. Эти методы, открывающие широкие перспективы не только для изучения атомной, электронной и микроскопической структур, но и для проведения локального химического анализа, рассмотрены в обзоре Ю. Я. Томашпольского.

Разумеется, к обеим этим темам — и катализу, и структуре — мы будем не раз еще обращаться в последующих книгах издания. Предполагается также периодически, через несколько лет, повторять обзоры и на другие важные темы, в зависимости от интенсивности исследований, проводимых в той или иной области. Перечень разделов физической химии, обзоры по которым составят содержание этой и последующих книг Ежегодника, приведен в конце книги (см. «Общая тематика Ежегодника»). Редакционная коллегия надеется, что уже в ближайшие годы в Ежегоднике будет представлено большинство разделов физикохимии, включая пограничные области. Мы хотели бы видеть в нашем издании своеобразную энциклопедию физической химии.

В заключение стоит повторить, что такое ежегодное систематическое обзорное издание необходимо сегодня исследователям, инженерам, педагогам, которым с каждым годом становится все труднее ориентироваться в обильном потоке научных публикаций. Недаром подобные обобщающие издания нередко называют спасательными кругами в океане информации.

**Академик Я. М. КОЛОТЫРКИН**

УДК 541.128 : 539.194

# 1. РАСЧЕТ ПРОФИЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

*В. Б. Казанский*

Институт органической химии АН СССР
им. Н. Д. Зелинского

Явление катализа заключается в селективном ускорении химических реакций в присутствии не входящих в стехиометрические уравнения и формально не участвующих в них веществ, называемых катализаторами. Общепринято, что механизм катализа заключается в изменении пути реакции в результате промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором, что, в первую очередь, приводит к резкому снижению энергии активации каталитического процесса по сравнению с энергией активации некаталитического. Поэтому центральная проблема катализа — выяснение причин уменьшения энергии активации, а также разработка теории, позволяющей количественно рассчитать ее значение, исходя из структурных и термодинамических параметров реагирующих молекул и природы активных центров.

Один из путей решения поставленной задачи — квантовохимические расчеты поверхностей потенциальной энергии и энергий переходных состояний. В последнее время в этом направлении достигнут значительный прогресс на базе использования полуэмпирических схем, не связанных с чрезмерно большой затратой машинного времени. Такие расчеты позволяют получить лишь полуколичественные оценки энергий переходных состояний и поэтому дают лишь качественное описание механизма каталитических реакций. Что касается более точных неэмпирических расчетов, то даже при современном громадном прогрессе в области вычислительной техники они возможны и доказательны лишь для сравнительно простых систем. Использование их для моделирования активных центров на поверхности гетерогенных катализаторов, когда нужно учитывать влияние большого числа атомов твердого тела, встречает значительные трудности. Это же относится и к неэмпирическим расчетам механизма гомогенно-каталитических реакций в жидкой фазе, где, кроме того, возникают еще и дополнительные осложнения, связанные с необходимостью учета влияния молекул растворителя.

Наряду с квантовохимическими расчетами делались попытки оценить энергии активации каталитических реакций из экспери-

ментальных данных. Наибольшую известность при этом получила теория энергетического соответствия А. А. Баландина, основанная на учете прочности (энергии диссоциации) связей в реагирующих молекулах и в промежуточных каталитических комплексах. Однако количественные выводы этой теории к настоящему времени почти полностью потеряли свое значение, так как при расчетах энергий активации применялась искусственная универсальная схема, не учитывавшая реального механизма изучаемой каталитической реакции, природы поверхностных соединений и структуры активных центров. Сейчас прочность связей используется лишь при построении различного рода качественных корреляционных зависимостей. Одним из примеров успешного использования прочности связи в качестве корреляционного параметра являются реакции глубокого окисления в присутствии оксидов, для которых энергия разрыва связи металла с кислородом на поверхности катализатора обычно хорошо коррелирует с энергией активации и скоростью реакции.

Следует подчеркнуть, что, вообще говоря, существование количественных корреляций между термодинамическими и кинетическими параметрами химических реакций не вытекает из каких-либо общих законов природы. Скорее наоборот, в общем случае связь между ними должна отсутствовать, так как термодинамика имеет дело с количествами исходных и конечных веществ при равновесии и не рассматривает скорости его установления. Поэтому в каждом конкретном случае существование линейных корреляций между термодинамическими и кинетическими характеристиками каталитических реакций обусловлено какими-то частными специфическими причинами, анализ которых представляет собою самостоятельную задачу.

Из сказанного видна важность разработки для описания реакционной способности в условиях катализа новых подходов, основанных на непосредственном изучении энергетических характеристик переходных состояний или предшествующих им промежуточных комплексов. В настоящей статье предлагается использовать для этой цели спектральные данные, которые уже давно применяют при расчете формы кривых потенциальной энергии для двухатомных молекул и поверхностей потенциальной энергии для простых многоатомных молекул.

Расчеты такого рода для стабильных молекул обычно основаны на анализе частот колебательных переходов в инфракрасных спектрах или в спектрах флуоресценции. Аналогичный подход предлагается использовать и для построения на основании спектральных данных нижних участков потенциальных кривых реагирующих связей в промежуточных комплексах каталитических реакций. Экстраполяция потенциальных кривых к длинам связей, отвечающим переходному состоянию, позволяет оценить энергии активации соответствующих элементарных стадий.

Обзор начинается с обсуждения существующих критериев реакционной способности в химии вообще и в катализе в частности. Из этого обсуждения следует, что наиболее широко использующийся из них — прочность химических связей — строго говоря, применим только для реакций, лимитирующей стадией которых является образование свободных радикалов. Для процессов же, протекающих по молекулярному механизму, и особенно для каталитических реакций, гораздо важнее форма потенциальных кривых этих связей и характер ее изменения в промежуточных комплексах. Результаты простейших методов расчета из спектральных данных прочности связей и параметров потенциальных кривых для двухатомных молекул свидетельствуют о том, что более ионные химические связи характеризуются более широкой и пологой формой нижних участков потенциальных кривых. Таким образом, спектральные данные позволяют судить не только о прочности, но и о природе химической связи.

Центральным моментом обзора является обсуждение двухцентрового приближения для расчета формы потенциальных кривых в промежуточных комплексах каталитических реакций. Оно проделано на примере элементарной стадии переноса протона в гетерогенном кислотном катализе, где активными центрами служат поверхностные гидроксильные группы, обладающие высокохарактеристическими валентными колебаниями. Вследствие малой массы протона и угловой структуры группировок М—О—Н их потенциальные кривые хорошо описываются простейшей моделью ангармонического осциллятора.

Построенные из экспериментальных данных профили потенциальной энергии переноса протона хорошо согласуются с экспериментом. Найдено, что на поверхности оксидных катализаторов в отсутствие полярных молекул растворителей перенос протона затруднен. Поэтому реально протонированные состояния образуются только в тех случаях, когда реакции переноса протона слабо эндотермичны или экзотермичны. На основании полученных результатов сделан вывод о более широкой, чем это принято думать, распространенности в кислотных гетерогенно-каталитических реакциях синхронных механизмов, в которых происходит одновременный перенос двух протонов: одного из поверхности твердого тела к адсорбированной молекуле и другого в противоположном направлении.

В заключение рассмотрена возможность использования для построения профиля потенциальной энергии реагирующих связей колебательной структуры в спектрах флуоресценции. Наиболее перспективными системами для такого рода исследований являются оксидные катализаторы селективного окисления, содержащие двоесвязанный кислород.

## СОДЕРЖАНИЕ



## 1.1. ВВЕДЕНИЕ. О ПРОБЛЕМЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Выяснение связи реакционной способности молекул с их строением — центральная проблема теоретической химии и химической кинетики. Естественно, что в течение последних десятилетий она неизменно привлекает внимание ученых, работающих в самых различных областях химии.

Наиболее детально проблема реакционной способности разработана для тех реакций, в лимитирующей стадии которых образуются свободные атомы и радикалы, т. е. происходит полный разрыв по крайней мере одной из реагирующих связей. Поскольку вторичные реакции свободных радикалов протекают с очень низкими значениями энергий активации, суммарная эффективная энергия активации всего процесса оказывается в этом случае близкой к энергии (прочности) разрываемой связи. Поэтому понятен большой интерес к определению энергий разрыва связей в самых различных молекулах. Для этой цели широко используются термохимические, спектральные, масс-спектрометрические и другие методы. Соответствующие данные можно найти в хорошо известных справочниках и монографиях [1, 2].

Успехи, достигнутые при использовании прочности реагирующих связей в качестве критерия реакционной способности в свободнорадикальных реакциях, привели к тому, что этот параметр часто применяют и при обсуждении реакционной способности в реакциях других типов. Это, конечно, не совсем правильно, поскольку наряду с энергией диссоциации следует учитывать также природу реагирующих связей (степень их ионности и кратности, дипольные моменты, поляризуемость и другие характеристики). В качестве очень грубой иллюстрации, показывающей ограниченность концепции прочности связей как единственного критерия реакционной способности, сравним, например, молекулы водорода, хлористого водорода и кислорода. Несмотря на близкие значения энергий диссоциации (430, 426 и 493 кДж/моль соответственно), химические свойства этих веществ, очевидно, имеют мало общего, и молекула кислорода отнюдь не является наименее реакционноспособной.

В связи с упомянутым отметим, что свободнорадикальный путь протекания реакций является скорее исключением, чем правилом. Он также наименее выгоден и энергетически, поскольку при полном разрыве химических связей возникают активационные барьеры порядка их прочности. Положение несколько улучшается при реализации ценных механизмов, однако рост скорости связан здесь в первую очередь с увеличением эффективных сечений реакций (эффективных значений предэкспоненциальных множителей констант скоростей). Энергии же активации хотя и понижаются, что особенно заметно при квадратичном обрыве цепей, но все еще остаются достаточно высокими.

Другой и наиболее часто реализующийся механизм протекания химических реакций — молекулярный; при нем связи перераспределяются постепенно и одновременно с разрывом связей в исходных молекулах образуются новые связи в продуктах реакции. Такой механизм заметно снижает соответствующие энергетические барьеры по сравнению с наблюдающимися при полной диссоциации реагирующих молекул. В некаталитических процессах они, однако, все еще остаются достаточно высокими. Наиболее ярким примером максимальной компенсации энергии разрывающихся связей вновь образующимися, несомненно, являются каталитические реакции.

До недавнего времени катализ объясняли, разбивая путь реакции на ряд промежуточных стадий, среди которых для эффективного осуществления катализа ни одна не должна быть существенно экзо- или эндотермической. На этом основан, в частности, хорошо известный принцип энергетического соответствия А. А. Баландина [3].

В последнее время в работах Г. К. Борескова и его школы неоднократно отмечалась также возможность и выгодность реализации в катализе так называемых слитных механизмов, когда отдельные стадии каталитической реакции настолько смазаны, что их трудно отделить друг от друга или выделить в чистом виде [4, 5]. Реагирующие связи в этом случае не рвутся, а перераспределяются. В отношении ферментативного катализа аналогичные мысли высказал О. М. Полторак в теории цепей перераспределения связей [6].

Такого рода процессы осуществляются через гораздо более сложные по сравнению со стадийными схемами переходные состояния. Поэтому можно ожидать, что для них будут характерны низкие значения энтропий активации и предэкспонен-

циальных множителей констант скоростей. Однако именно в таких сложных переходных состояниях наблюдается максимальная компенсация энергии разрывающихся связей энергией вновь образующихся. Последнее приводит к очень низким значениям энергии активации, что сполна покрывает проигрыш за счет энтропийного фактора. В результате скорость каталитических реакций сильно возрастает. Таким образом, цепные радикальные и каталитические реакции представляют собою два альтернативных случая высокой реакционной способности. В первом случае она обусловлена большими значениями предэкспоненциальных множителей в эффективных константах скоростей, а во втором — низкими энергиями активации.

Отметим, что перераспределение связей, предложенное Г. К. Боресковым в первую очередь для слитных механизмов каталитических реакций, имеет, по нашему мнению, гораздо более общее значение. В частности, оно несомненно реализуется и в каталитических реакциях, протекающих через достаточно четко выделенные промежуточные стадии, так как только в этом случае последние не разделены высокими энергетическими барьерами. Таким образом, кроме общепринятого, определение катализа можно было бы сформулировать и как способ осуществления химических реакций, при котором наблюдается максимальная компенсация энергии разрывающихся химических связей энергией вновь образующихся. Роль катализатора или его активного центра заключается, с этой точки зрения, в максимальном облегчении перераспределения реагирующих связей.

Из сказанного видно, что каталитические реакции в отличие от свободнорадикальных требуют для своего описания иных критериев реакционной способности. Если принять, что катализ заключается в резком снижении энергетических барьеров, то в качестве критерия реакционной способности удобно использовать профили потенциальной энергии реакций в целом или отдельных элементарных стадий. Обсуждение возможности использования для этой цели спектральных данных о форме потенциальных кривых реагирующих связей и об ее изменении в ходе каталитических реакций и является предметом настоящей статьи.

## 1.2. ФОРМА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ КАК КРИТЕРИЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Если физический смысл катализа заключается в перераспределении реагирующих связей, то первостепенное значение приобретает вопрос о механизме такого перераспределения и о степени компенсации энергии. В работах [4, 7, 8] для оценки степени компенсации энергии разрывающихся связей энергией



вновь образующихся был предложен критерий $H$:

$$H = \frac{\sum D_i - E_{акт}}{\sum D_i} \cdot 100\% \qquad (1)$$

где $\Sigma D_i$ — сумма энергий разрывающихся связей; $E_{акт}$ — энергия активации данной реакции.

Очевидно, что при диссоциации молекулы на свободные радикалы значение $H$ равно нулю, так как $\Sigma D_i = E_{акт}$. Для молекулярных реакций, энергия активации которых лежит в пределах 140—190 кДж/моль, $H = 70 \div 75\%$, а для каталитических гидрирования и окисления 85—95%. Особенно высока степень компенсации энергий реагирующих связей в низкотемпературных каталитических реакциях изотопного обмена водорода и кислорода ($H \approx 95$—98%).

Следует, впрочем, отметить, что этот критерий носит достаточно формальный характер, поскольку для его расчета используют значения не истинных, а эффективных энергий активации, которые характеризуют не отдельные элементарные стадии реакции, а процесс в целом. Кроме того, он не учитывает механизм компенсации энергии. Поэтому уместно задать вопрос, чем же определяется энергия активации химических реакций, идущих без полной предварительной диссоциации реагирующих молекул на свободные радикалы? Ответ на него был дан еще в начале 30-х годов в работах Эйринга и Поляни [9, 10], а также Н. Н. Семенова [11].

Рассмотрим, следуя этим работам, бимолекулярную реакцию радикального замещения, например, ставший классическим пример взаимодействия атома и молекулы водорода:

$$\dot{H} + H_2 \longrightarrow H_2 + \dot{H} \qquad (2)$$

Можно представить две возможности протекания этой реакции.

а. Предварительная диссоциация молекулы $H_2$ с последующей рекомбинацией двух атомов водорода. Энергия активации этой реакции равна прочности связи Н—Н, т. е. 430 кДж/моль.

б. Реакция прямого замещения без предварительного разрыва связи в $H_2$. В этом случае при сближении атома и молекулы водорода сначала возникают силы отталкивания, вызванные возмущением (удлинением) связи Н—Н и взаимодействием электронных оболочек реагирующих частиц. Однако с некоторого момента это отталкивание сменяется притяжением. Одновременно происходит разрыв связи в исходной молекуле и образование конечных продуктов.

В первом приближении профиль потенциальной энергии реакции можно изобразить как пересечение потенциальных

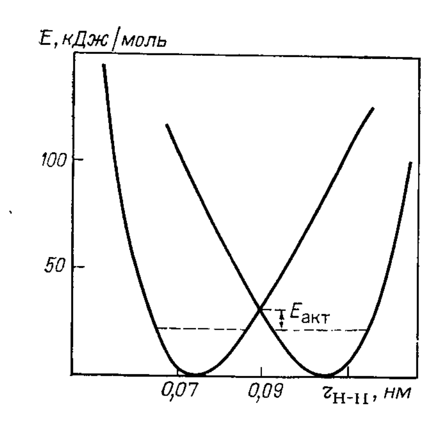



*Рис. 1.1.* Кривые потенциальной энергии для реакции свободнорадикального замещения $H\cdot + H_2 \longrightarrow H_2 + H\cdot$.

кривых двух молекул $H_2$, расстояние между минимумами которых отвечает сумме удлинений связей H—H в линейном активированном комплексе (согласно квантовохимическим расчетам это значение равно 0,03 нм). Энергия активации будет соответствовать ординате от нулевого колебательного уровня молекулы водорода до точки пересечения потенциальных кривых (рис. 1.1). При такой оценке ее значение получается, однако, довольно заниженным (~10 кДж/моль по сравнению с экспериментальным значением ~30 кДж/моль), поскольку в результате отталкивания электронов изменится форма кривой потенциальной энергии молекулы водорода.

Для радикального замещения этот эффект не очень важен, так как точка пересечения потенциальных кривых расположена низко, а энергии активации обычно не превышают 20—30 кДж/моль. Для молекулярных же реакций изменение формы потенциальных кривых может быть гораздо существеннее, в результате чего расчет энергии активации с помощью модели невозмущенных кривых может стать просто неверным. Особенно существенно это обстоятельство в катализе, поскольку форма кривых изменяется уже на стадии адсорбции или образования промежуточных комплексов.

Таким образом, энергия активации реакций, идущих путем перераспределения связей, зависит не столько от прочности связей, сколько от формы и взаимного расположения отвечающих этим связям потенциальных кривых. Очевидно, например, что при одной и той же энергии диссоциации точка пересечения двух пологих и широких кривых будет расположена ниже, чем более крутых и узких. Первый из этих случаев характеризуется более низким значением энергии активации. Поэтому при обсуждении реакционной способности в процессах, протекающих по молекулярному механизму, и особенно в каталитических реакциях, наряду с прочностью связей в промежуточных комплексах следует также учитывать и форму их потенциальных кривых. На основании сказанного смысл катализа заключается в таком изменении формы потенциальных кривых реагирующих связей, которое делает максимально легким перераспределение последних. В качестве примера, иллюстрирующего эту мысль, рассмотрим, следуя работе [12], адсорбцию молекулы моноксида углерода на входящем в состав активного центра оксидного катализатора положительно заряженном катионе.



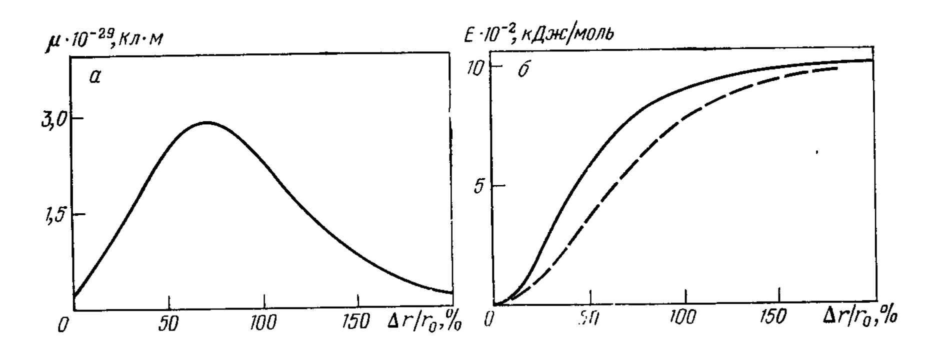



*Рис. 1.2.* Изменение дипольного момента молекулы CO в ходе ее диссоциации (*а*) и кривые потенциальной энергии (*б*) свободной молекулы CO (сплошная линия) и молекулы, линейно координированной активным центром с единичным положительным зарядом (пунктир).

Как известно, связь в свободной молекуле CO носит существенно ковалентный характер, а сама она в основном колебательном состоянии обладает лишь незначительным дипольным моментом, равным $0{,}7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Исходя из этого значения, оценим степень ионности связи по Полингу. Для этого дипольный момент нужно разделить на гипотетический дипольный момент, рассчитанный в предположении чисто ионного характера связи, когда единичные положительный и отрицательный заряды находятся на 0,113 нм друг от друга, т. е. на равновесном расстоянии в молекуле CO. Степень ионности связи составляет всего лишь 3—5%.

В работе [13] были проведены неэмпирические квантовохимические расчеты дипольного момента для колебательно возбужденной молекулы CO. При этом оказалось, что при увеличении длины связи на 50—60% ионный характер сначала сильно возрастает, достигая 40—50%, а затем в соответствии с гомолитическим характером диссоциации CO уменьшается до нуля. Значение дипольного момента возрастает при этом более чем в 10 раз, достигая в максимуме $1 \cdot 10^{-29}$ Кл·м (рис. 1.2) ($r$ и $r_0$ — текущее и равновесное расстояния между колеблющимися атомами соответственно). Такое поведение молекулы моноксида углерода не является исключением, поскольку, как показывают квантовохимические расчеты, значительное увеличение ионного характера связи происходит и при диссоциации других молекул и свободных радикалов, например HCl, KF, HF, ·OH, :NH, :BH, :FO, :NF, :SF, :ĊH и т. д. [13—18]. Таким образом, можно сделать общий вывод, что начальные стадии разрыва многих химических связей протекают гетеролитически.

Представим себе теперь, что молекула CO линейно связана с катионом, входящим в состав гомогенного комплекса или активного центра на поверхности оксидного катализатора. Энергию взаимодействия ее дипольного момента $\mu$ с точечным заря-

дом $q$ можно оценить по известной формуле

$$E = \frac{\mu q}{R^2} \qquad (3)$$

где $R$ — расстояние от центра диполя до заряда.

Из этой формулы и рис. 1.2 видно, что, поскольку сравнительно небольшое удлинение связи CO сопровождается существенным увеличением ее дипольного момента, прочность связи CO с заряженным центром в ходе диссоциации молекулы увеличивается. Этот эффект приведет к частичной компенсации энергии, требуемой для растяжения связи CO, в результате чего ее потенциальная кривая станет более пологой, как это изображено пунктиром на рис. 1.2. Особенно сильно снижается средняя часть кривой, а начальный и конечный участки, отвечающие меньшим значениям дипольных моментов, изменяются в гораздо меньшей степени.

Обращает на себя внимание большее значение оцененной таким образом энергии стабилизации. Так, для $R=0{,}15$ нм и единичного заряда адсорбционного центра наклон начального участка потенциальной кривой уменьшается на 30—40%. Если же учесть дополнительное возрастание дипольного момента, вызванное поляризацией молекулы в электрическом поле заряда $q$, то значения $E$ станут еще больше. Кроме того, монооксид углерода имеет одну из наиболее прочных связей (1070 кДж/моль). Для менее прочных молекул вызванные адсорбцией относительные понижения начальных участков потенциальных кривых могут быть еще больше.

Рассмотренный пример является не более чем наглядной иллюстрацией возмущения при комплексообразовании или хемоадсорбции исходных молекул, которое в той или иной мере постулируется во всех существующих теориях катализа. И конечно, электростатический механизм такого возмущения является тоже отнюдь не единственно возможным, тем не менее этот пример достаточно ясно показывает необходимость учета в катализе наряду с энергиями полного разрыва химических связей формы потенциальных кривых.

Отметим также, что изучение возмущения потенциальных кривых весьма важно и для более глубокого понимания физического смысла широко использующихся в химии линейных корреляций между термодинамическими и кинетическими параметрами различных реакций [19]. В гомогенном катализе наиболее широко известным примером такого рода является соотношение Бренстеда [20]. Существование линейной связи между теплотами образования (или разложения) промежуточного мультиплетного комплекса и энергией активации предполагалось и в мультиплетной теории А. А. Баландина [3]. В последнее время корреляции между активностью оксидных катализаторов в реакциях глубокого окисления и энергией связи кислорода с их поверхностью широко используются в работах Г. К. Борескова [5].

Надо подчеркнуть, что в общем виде существование связи между термодинамическими и кинетическими характеристиками химических реакций не вытекает из каких-либо общих законов или принципов. Скорее наоборот, такая связь, если исходить из общих соображений, должна отсутствовать, поскольку термодинамика не рассматривает скорости достижения химического равновесия. Поэтому в каждом конкретном случае существование линейных корреляций является результатом проявления каких-то специфических причин или факторов.

Качественное теоретическое обоснование соотношения Брэнстеда было дано в работе Гориути и Поляни [21] с помощью разобранной выше модели пересекающихся потенциальных кривых. Близкие соображения были использованы также в работах Поляни и Семенова для обоснования соотношения, получившего их имя.

Очевидно, что, если тепловой эффект лимитирующей стадии химической реакции определяется разностью нулевых колебательных уровней реагирующих связей, для более экзотермического процесса потенциальная кривая конечного продукта будет расположена ниже, чем для менее экзотермического. При этом также снизится и характеризующая энергию активации точка пересечения (см. рис. 1.1). Поэтому между тепловым эффектом $Q$ и энергией активации химических реакций $E$ должна существовать некоторая корреляция, которая во многих случаях описывается линейными эмпирическими уравнениями вида

$$E = A - \alpha q \qquad (4)$$

где $A$ и $\alpha$ — константы.

Это рассуждение предполагает, однако, что для различных реакций потенциальные кривые имеют одинаковую форму, что не всегда верно. Известно, что такие линейные корреляции обычно хорошо выполняются только для достаточно узких групп различных соединений или классов реакций, а для более широкого круга соединений коэффициент пропорциональности $\alpha$ может довольно сильно изменять свое значение. С нашей точки зрения причиной этого является различная форма потенциальных кривых или различный характер их возмущения при взаимодействии молекул в каждом конкретном случае. Поэтому экспериментальное исследование этих эффектов должно способствовать более глубокому пониманию причин и границ существования упомянутых линейных корреляций или же привести к установлению новых, более сложных закономерностей, связывающих термодинамические и кинетические параметры химических реакций.

Рассмотрим методы расчета из спектральных данных кривых и поверхностей потенциальной энергии химических связей.

## 1.3. ФОРМА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Построить кривые потенциальных энергий химических связей можно на основании анализа колебательных частот молекул. Для этой цели используют данные ИК-спектров, спектров комбинационного рассеяния и флуоресценции. Обзор соответствующей литературы можно найти в монографиях [22—24]. Здесь рассмотрим лишь простейшую теорию и основные экспериментальные данные для двухатомных молекул.

Для большинства из них энергии ω колебательных уровней удовлетворительно описываются следующей формулой для ангармонического осциллятора:

$$\omega_x = \omega_e\left(n + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (5)$$

а форма потенциальной кривой функцией Морзе:

$$U(r) = D\{\exp[-\beta(r - r_0)] - 1\}^2 \qquad (6)$$

где $n$ — колебательное квантовое число; $r$ и $r_0$ — соответственно текущее и равновесное расстояния между колеблющимися атомами.

Поскольку

$$\beta = \sqrt{x\omega_e 8\pi^2 I/h} \qquad (7)$$

(где $I$ — момент инерции молекулы), при построении потенциальной кривой достаточно определить из спектральных данных всего два параметра: частоту гармонических колебаний у дна потенциальной кривой $\omega_e$ и коэффициент ангармонизма $x$. С помощью этих величин можно рассчитать и энергию диссоциации двухатомной молекулы:

$$D_0 = \frac{\omega_e}{4x} - \frac{\omega_e}{2} \qquad (8)$$

Очевидно, что параметры $\omega_e$ и $x$ могут быть получены с помощью формулы (5), если известно положение любых двух колебательных уровней. В частности, если известна частота первого перехода 0⟶1 в ИК-спектре и обертона 0⟶2, то

$$\omega_e = 3\omega_{0\to 1} - \omega_{0\to 2}$$
$$x = (2\omega_{0\to 1} - \omega_{0\to 2})/2\omega_e \qquad (9)$$

Естественно, что если воспользоваться положениями нескольких колебательных уровней (чем больше, тем лучше), то эти величины могут быть найдены с большей точностью. С этой целью обычно строят зависимость расстояния между двумя соседними колебательными уровнями от их номера. Хорошее приближение модели двухцентрового ангармонического осциллятора подтверждается линейным характером этой зависимости; из наклона прямой и точки ее пересечения с осью ординат легко получить усредненные значения $\omega_e$ и $x$.



*Таблица 1.1. Параметры функции Морзе и энергии диссоциации для некоторых двухатомных молекул*

| Молекула | $\omega_e$, см−1 | $x \cdot 10^2$ | $D_0$, кДж/моль, рассчитано по (8) | $D_0$, кДж/моль, рассчитано по данным [1] | Молекула | $\omega_e$, см−1 | $x \cdot 10^2$ | $D_0$, кДж/моль, рассчитано по (8) | $D_0$, кДж/моль, рассчитано по данным [1] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 4405,3 | 2,84 | 435 | 430 | CO | 2168 | 0,59 | 1083 | 1070 |
| $Li_2$ | 351,4 | 0,73 | 141 | 100 | HCl | 2994,2 | 1,79 | 481 | 426 |
| $Na_2$ | 159,2 | 0,46 | 102 | 71 | HBr | 2649,7 | 1,71 | 447 | 365 |
| $K_2$ | 92,6 | 0,38 | 72 | 54 | HI | 2310 | 1,72 | 387 | 294 |
| $O_2$ | 1580,4 | 0,76 | 610 | 493 | NaCl | 380 | 0,26 | 435 | 408 |
| $N_2$ | 2360 | 0,61 | 1131 | 940 | NaI | 286 | 0,26 | 326 | 288 |
| $Cl_2$ | 564,9 | 0,71 | 234 | 240 | LiI | 450 | 0,33 | 407 | 349 |
| $I_2$ | 214,4 | 0,28 | 226 | 149 | | | | | |

В табл. 1.1 приведены заимствованные из 22 значения параметров $\omega_e$ и $x$ для различных двухатомных молекул и рассчитанные с помощью формулы (8) энергии диссоциации. Сопоставление с экспериментально измеренными значениями прочности связей показывает, что двухчленная формула (5) и вытекающие из нее выражения пригодны лишь для приблизительной оценки энергий диссоциации. Тем не менее они правильно передают тенденцию в изменении прочности связи при переходе от одной молекулы к другой. Рассчитанные с помощью (5) значения хотя и завышены, но в среднем не более чем на 20—30%. Для некоторых молекул (например, водорода, хлора, монооксида углерода, хлорида натрия) они отличаются от экспериментально измеренных энергий диссоциации еще меньше. При этом форма дна потенциальных кривых, очевидно, должна передаваться гораздо лучше, чем полученные экстраполяцией к точке схождения колебательных уровней значения прочности связей. Это обстоятельство весьма существенно, поскольку для реакций с перераспределением реагирующих связей без полного разрыва их наиболее важно правильное описание как раз формы нижних участков потенциальных кривых.

Интересно также сопоставить форму потенциальных кривых двухатомных молекул с природой их химической связи. К сожалению, непосредственно из данных табл. 1.1 это сделать трудно, так как значения $\omega_e$ и $x$ зависят не только от прочности и природы связи, но и от масс колеблющихся атомов. Поэтому воспользуемся приведенными величинами гармонических частот и коэффициента ангармонизма $\omega_{e,прив}$ и $x_{прив}$, пересчитанными для колебаний двух единичных масс. Это легко сделать, поскольку отношения гармонических частот и коэффициентов ангармонизма обратно пропорциональны квадратному

корню из отношения приведенных масс:

$$\omega_{e,\text{прив}} = \omega_e \sqrt{2\mu} \qquad x_{\text{прив}} = x\sqrt{2\mu} \qquad (10)$$

Полученные таким образом значения этих параметров представлены в табл. 1.2. Как видно, молекулы с большей степенью ионности связи обладают более низкими значениями $\omega_{e,\text{прив}}$ и, следовательно, силовых постоянных, т. е. имеют более широкую форму дна потенциальных кривых. В то же время для них характерны также и меньшие значения коэффициента ангармонизма $x_{\text{прив}}$. В этом легко убедиться, сравнив соответствующие параметры для обладающих энергиями диссоциации около 400 кДж/моль ковалентных молекул водорода и кислорода $[\omega_{e,\text{прив}} = 4400 \div 6300$ см$^{-1}$, $x = (3 \div 3{,}85)\cdot 10^{-2}]$, слабо ионной молекулы хлорида водорода ($\omega_{e,\text{прив}} = 4169$ см$^{-1}$, $x = 2{,}91\cdot 10^{-2}$) и ионных молекул хлорида натрия и иодида лития $[\omega_{e,\text{прив}} = 1700 \div 2000$ см$^{-1}$, $x_{\text{прив}} = (1{,}2 \div 1{,}5)\cdot 10^{-2}]$.

Эта закономерность, по-видимому, является следствием того, что в ионную связь существенный вклад вносит кулоновское взаимодействие между положительно и отрицательно заряженными частями молекулы, которое при ее растяжении ослабляется медленнее, чем обменное взаимодействие [энергия первого пропорциональна $r^{-1}$, второго — $\exp(-\alpha r)$]. Таким образом, анализ формы потенциальных кривых позволяет не только оценить энергии диссоциации химических связей, но и сделать определенные заключения об их природе. Ионные молекулы, в соответствии с указанным выше, должны обладать (по сравнению с ковалентными) более высокой реакционной способностью.

Рассмотренная простая теория, строго говоря, относится лишь к двухатомным молекулам, но с достаточной степенью точности ее можно применять и для описания потенциальных кривых отдельных группировок в более сложных системах. При

*Таблица 1.2. Параметры функции Морзе для некоторых двухатомных молекул, приведенные к колебаниям двух единичных масс*

| Молекула | $\mu$ | $\omega_{e,\text{прив}}$, см$^{-1}$ | $x_{\text{прив}}\cdot 10^2$ | $D_0$, кДж/моль [1] | Молекула | $\mu$ | $\omega_{e,\text{прив}}$, см$^{-1}$ | $x_{\text{прив}}\cdot 10^2$ | $D_0$, кДж/моль [1] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 0,5 | 4405 | 2,84 | 430 | CO | 6,86 | 8030 | 2,45 | 1070 |
| $Li_2$ | 3,5 | 930 | 2,52 | 100 | HCl | 0,97 | 4170 | 2,91 | 426 |
| $Na_2$ | 11,5 | 764 | 3,24 | 71 | HBr | 0,99 | 3728 | 3,09 | 365 |
| $K_2$ | 19,5 | 578 | 3,49 | 57 | HI | 0,99 | 3250 | 3,67 | 294 |
| $O_2$ | 8 | 6322 | 3,85 | 493 | NaCl | 13,88 | 2002 | 1,46 | 408 |
| $N_2$ | 7 | 8830 | 2,8 | 940 | NaI | 19,47 | 1785 | 1,75 | 288 |
| $Cl_2$ | 17,75 | 3365 | 4,2 | 240 | LiI | 6,63 | 1639 | 1,2 | 349 |
| $I_2$ | 63,5 | 2416 | 4,86 | 149 | | | | | |



этом о возможности описания колебаний той или иной группировки в двухатомном приближении судят по характеристичности этого колебания, т. е. по независимости частоты от ближайших заместителей. Как известно из накопленного огромного материала по ИК-спектрам и точным расчетам колебаний в сложных молекулах [25], к таким характеристическим группировкам относятся двойные связи C=C, группировки C=N, карбонильные группы и, в первую очередь, гидроксильные группы, играющие роль активных центров в реакциях кислотного катализа. Именно для них и имеются наиболее детальные сведения о форме потенциальных кривых и характере ее изменения в ходе каталитических реакций. Рассмотрим эти данные более подробно.

## 1.4. РАСЧЕТ ПРОФИЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В КИСЛОТНОМ КАТАЛИЗЕ ИЗ ОБЕРТОНОВ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ OH-ГРУПП

Наибольшее практическое значение имеет гетерогенный кислотный катализ. Он лежит в основе большого числа важных промышленных процессов, многие из которых, например изомеризация, крекинг и алкилирование углеводородов, протекают на оксидных катализаторах с участием бренстедовских кислотных центров, т. е. поверхностных гидроксильных групп.

Обычно предполагают, что на первой стадии как гомогенных, так и гетерогенных кислотно-каталитических реакций образуются достаточно прочные комплексы с водородной связью между входящими в состав кислых центров OH-группами и реагирующими молекулами. Затем происходит перенос протона с образованием активных протонированных промежуточных форм. Отщепление протона от другой части молекулы приводит к конечным продуктам. Другими словами, принято считать, что координатой реакции в кислотном катализе является перенос протона или разрыв OH-связи в активном центре катализатора.

Как отмечалось в предыдущем разделе, энергетический профиль этой элементарной стадии можно построить, если известны частоты нескольких переходов в ИК-спектрах свободных гидроксильных групп или их комплексов с реагирующими молекулами. Соответствующие данные имеются и для гомогенных, и для гетерогенных систем. В первую очередь рассмотрим гомогенные системы, поскольку они изучены более детально.

### 1.4.1. СВОБОДНЫЕ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Известно, что на поверхности частично гидратированных оксидов присутствуют гидроксильные группы, насыщающие химические связи, разорванные на границе раздела твердое те-

ло — газ или жидкость. Их часто называют структурными. ИК-спектроскопии структурных ОН-групп посвящена обширная литература (см., например, [26—28]).

Подавляющее большинство этих работ относится к основной области ОН-колебаний, поэтому нельзя их использовать для расчета формы потенциальной кривой ОН-связи. Малое число работ в обертонной области обусловлено отнюдь не принципиальными трудностями измерений в этой области. Так, первые работы по ИК-спектрам поверхностных ОН-групп были выполнены А. Н. Терениным с сотр. для пористого стекла как раз в обертонной области [29, 30]. Из последующих работ, выполненных в обертонной области, упомянем об исследованиях Андерсона [31] и Киселева [32], также посвященных изучению спектров пропускания пористого стекла. Однако в этих работах не делалось попыток расчета из спектральных данных параметров потенциальных кривых ОН-групп.

Систематическое исследование гидроксильных групп на поверхности различных оксидов и цеолитов в широком спектральном диапазоне, включающем область обертонов и составных частот валентных плюс деформационных колебаний, было проведено в работах [33—38]. Вследствие сильного рассеяния света порошкообразными образцами использовалась методика диффузного отражения, позволяющая в большинстве случаев измерить положение не только первого, но и второго обертона. Сводка полученных в этих работах частот валентных колебаний и их обертонов представлена в табл. 1.3.

Анализ этих данных свидетельствует о хорошем выполнении для свободных ОН-групп приближения двухцентрового ангармонического осциллятора. Это подтверждается линейными зависимостями расстояний между двумя соседними колебательными уровнями от их номера, значениями изотопных эффектов, показывающими, что эффективная масса входящих в состав поверхностных гидроксильных групп атомов кислорода $m_0$ близка к 16, и, наконец, рассчитанными из спектральных данных энергиями их диссоциации, близкими к энергиям разрыва связей в молекуле воды (493 кДж/моль) и в радикале ОН (426 кДж/моль). Другими словами, поверхностные ОН-группы можно рассматривать в качестве изолированных двухатомных фрагментов, колебания которых не взаимодействуют с колебаниями решетки оксидов. Это объясняется малой массой протона и угловой структурой группировок $M—O—H$, сводящей к минимуму взаимодействие колебаний связей $M—O$ и $O—H$.

*Таблица 1.3. Параметры ИК-спектров легких и дейтерированных гидроксильных групп на поверхности различных адсорбентов**

| Адсорбент или тип ОН-группы | $\omega_{0\to1}$, см$^{-1}$ | $\omega_{0\to2}$, см$^{-1}$ | $\omega_{0\to3}$, см$^{-1}$ | $\omega_e$, см$^{-1}$ | $x\cdot10^2$ | $D_0$, кДж/моль | $m_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SiOH** | 3749 | 7326 | 10735 | 3920 | 2,16 | 518 | 16 |
| SiOD | 2761 | 5431 | | 2852 | 1,59 | 514 | |
| MgOH | 3750 | 7350 | 10760 | 3900 | 1,95 | 585 | 13,3 |
| MgOD | 2769 | 5451 | 8045 | 2853 | 1,53 | 543 | |
| $AlPO_4$(H) | 3679 | 7197 | | 3840 | 2,09 | 527 | 14,8 |
| $AlPO_4$(D) | 2712 | 5336 | | 2800 | 1,47 | 510 | |
| Н-морденит | 3611 | 7065 | 10357 | 3775 | 2,08 | 518 | |
| D-морденит | 2667 | 5247 | | 2754 | 1,58 | 518 | 14 |
| Цеолит HX | 3656 | 7153 | 10449 | 3818 | 2,09 | 523 | 15,4 |
| Цеолит DX | 2697 | 5307 | | 2781 | 1,56 | 514 | |

* Погрешность измерения основных переходов ±2 см$^{-1}$, первых обертонов ±4 см$^{-1}$, вторых обертонов ±10 см$^{-1}$.

** $\omega_{0\to4}=14\,000\pm30$ см$^{-1}$.

Приведенные в табл. 1.3 параметры гидроксильных групп на поверхности оксидов с различными кислотно-основными свойствами мало отличаются друг от друга. Так, частоты гармонических колебаний $\omega_e$ лежат в пределах 3750—3950 см$^{-1}$, а коэффициенты ангармонизма $x$ меняются всего от $2\cdot10^{-3}$ до $2{,}2\cdot10^{-3}$. Мало изменяются и энергии диссоциации, которые поэтому не могут быть использованы в качестве критерия кислотно-основных свойств или реакционной способности. Это вполне естественно, так как рассчитанные из спектральных данных энергии связей характеризуют гомолитическую диссоциацию ОН-групп, в то время как их кислотно-основные свойства и реакционная способность обусловлены энергиями гетеролитического разрыва, который сменяет гомолитический в присутствии сильных акцепторов протона. Механизм изменения характера диссоциации можно представить себе следующим образом.

При небольших удлинениях ОН-связи степень ионности ее в соответствии с указанным выше, сначала несколько увеличивается, а затем падает. В результате этого диссоциация протекает гомолитически. При образовании комплекса с водородной связью происходит взаимная поляризация молекулы основания и ОН-группы, вследствие чего степень ее ионности увеличивается. Еще больше растет степень ионности ОН-связи по мере ее удлинения. Поэтому диссоциация, начинаясь как гомолитическая, заканчивается как гетеролитическая. Эта способность ОН-групп изменять характер диссоциации в присутствии сильных акцепторов протона и является мерой их реакционной способности в реакциях кислотно-основного типа.

### 1.4.2. ПЕРЕНОС ПРОТОНА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Если воспользоваться приближением невозмущенных колебаний, то энергетический профиль переноса протона можно построить, исходя из данных табл. 1.3. Действительно, известно, что длины прочных водородных связей в самых различных

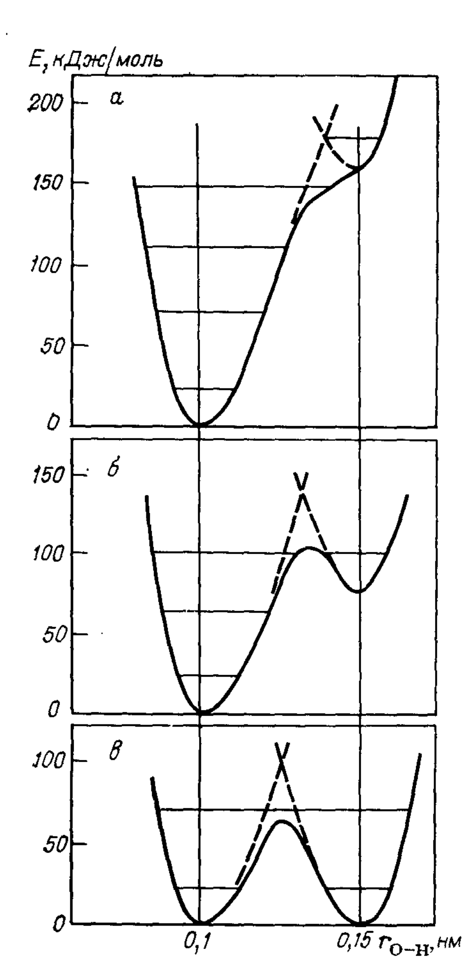



*Рис. 1.3.* Профили потенциальной энергии для эндотермических элементарных стадий переноса протона на поверхности оксидных катализаторов: *а* — $\Delta H \geqslant 150$ кДж/моль; *б* — $\Delta H = 80$ кДж/моль; *в* — $\Delta H = 0$.

системах лежат в пределах 0,24—0,26 нм [39]. Равновесное расстояние OH в исходных гидроксильных группах приблизительно равно 0,1 нм. Можно полагать, что в адсорбированной протонированной форме длина OH-, CH- или CN-связи будет характеризоваться близким значением (например, длина C—H-связи равна 0,109 нм). Поэтому элементарной стадии переноса протона соответствует удлинение OH-связи примерно на 0,05 нм, а профиль ее потенциальной энергии можно построить, поместив две неискаженные потенциальные кривые на этом расстоянии друг от друга. Поскольку параметры кривых мало чувствительны к кислотно-основным свойствам OH-групп, построенный таким образом профиль энергии будет носить обобщенный характер.

На рис. 1.3 представлены три типичные ситуации для эндотермических элементарных стадий переноса протона.

а. Реакция эндотермична ($\Delta H = 150$ кДж/моль или больше). В этом случае на потенциальной кривой отсутствует отвечающий протонированному состоянию локальный минимум, а вместо него наблюдается лишь слабый перегиб, расположенный выше второго обертона. Тенденция к переносу протона практически отсутствует. В ИК- спектрах должны наблюдаться как первый, так и второй обертоны. Параметры нижней части потенциальной кривой почти такие же, как у свободной гидроксильной группы, хотя может наблюдаться некоторое уменьшение ангармоничности, так как протон отталкивается от молекулы основания и верхняя часть потенциальной кривой будет круче.

б. Реакция переноса протона эндотермична ($\Delta H = 80$ кДж/моль). Уровень протонированного состояния расположен в области первого обертона. На потенциальной кривой имеется мелкий минимум, однако протонированное состояние неустойчиво и распадается практически при первом же колебании. Нижняя часть потенциальной кривой искажается в результате повышения ангармоничности из-за довольно сильного притяжения протона к молекуле основания. Второй обертон в спектре не наблюдается. Первый обертон может также не наблюдаться, если соответствующий ему уровень расположен ниже вершины барьера переноса протона, или же может быть сильно уширенным, если колебательный уровень расположен лишь немного выше вершины барьера.

в. Реакция переноса протона слабо эндотермична или термонейтральна. Первый обертон в спектре не наблюдается. Для термонейтральной реакции в спектре может пропадать также и полоса, связанная с основным переходом.

Если реакция образования протонированного состояния экзотермична, то рис. 1.3 превращается в свое зеркальное отражение, т. е. исходное состояние отвечает теперь протонированному, а протонированное — исходному с четким минимумом, глубина которого увеличивается с ростом теплового эффекта реакции. Нетрудно убедиться, что уже при тепловом эффекте всего лишь в 40 кДж/моль энергия активации переноса протона близка к нулю. Для более сильно экзотермичных стадий перенос будет происходить без энергии активации, а исходное состояние станет неустойчивым.

Рассмотренный профиль потенциальной энергии переноса протона для гетерогенных систем хорошо согласуется с экспериментом, что можно продемонстрировать на примере наиболее детально изученного нами взаимодействия различных молекул с гидроксильными группами на поверхности силикагеля. Соответствующие данные приведены в табл. 1.4, где молекулы рас-

*Таблица 1.4. Частоты и ширина полос поглощения (в $см^{-1}$) и параметры валентных колебаний OH-групп силикагеля, возмущенных образованием водородной связи с молекулами различных оснований*

| Адсорбат | $\Delta\omega_{0\to1}$ | $\omega_{0\to1}$ | $\omega_{0\to2}$ |
|---|---|---|---|
| — | 0 | 3749±1 | 7325±5 |
| *цикло*-$C_6H_{12}$ | 47 | 3701±2 | 7255±5 |
| $CCl_4$ | 58 | 3691±2 | 7240±5 |
| $C_6H_5F$ | 87 | 3662±3 | 7210±5 |
| $CH_2Cl_2$ | 103 | 3646±3 | 7195±5 |
| $C_6H_5Cl$ | 109 | 3640±5 | 7200±5 |
| $C_6H_6$ | 144 | 3605±5 | 7090±10 |
| $CH_3NO_2$ | 214 | 3535±10 | 7090±10 |
| $CH_3CN$ | 374 | 3375±10 | 6530±15 |
| $(CH_3)_2CO$ | 404 | 3345±15 | 6200±20 |
| $NH_3$ | 790 | 2960±50 | — |

*Продолжение*

| Адсорбат | $\omega_{0\to3}$ | $\Delta H_{0\to1}$ | $\omega_e$ | $x\cdot10^2$ | $E$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| — | 10735±15 | 20 | 3920 | 2,2 | |
| *цикло*-$C_6H_{12}$ | 10635±15 | 45 | 3850 | 1,9 | 200 |
| $CCl_4$ | 10610±20 | 50 | 3830 | 1,9 | 200 |
| $C_6H_5F$ | 10580±30 | 75 | 3775 | 1,5 | 200 |
| $CH_2CCl_2$ | 10555±20 | 95 | 3745 | 1,3 | 200 |
| $C_6H_5Cl$ | — | 105 | 3720 | 1,1 | 200 |
| $C_6H_6$ | — | 95 | 3725 | 1,6 | 180 |
| $CH_3NO_2$ | — | 250 | 3515 | −0,3 | 120 |
| $CH_3CN$ | — | 320 | 3595 | 3,1 | 80 |
| $(CH_3)_2CO$ | — | 435 | 3835 | 6,4 | 80 |
| $NH_3$ | — | 800 | | | $<60$ |

положены в порядке увеличения вызванных их адсорбцией сдвигов основной частоты валентных колебаний ОН-связи.

До сдвигов $\Delta\omega=100$ см$^{-1}$ (циклогексан, тетрахлорид углерода, фторбензол, метиленхлорид) в ИК-спектрах наблюдается второй обертон. Коэффициент ангармонизма ОН-связи уменьшается от $2{,}2\cdot10^{-2}$ до $1{,}3\cdot10^{-2}$, а значения $\omega_e$ от 3922 см$^{-1}$ до 3743 см$^{-1}$. Как показано в предыдущем разделе, это свидетельствует об увеличении степени ионности ОН-связи. Энергия протонированного состояния очень высока, что согласуется с низким сродством перечисленных молекул к протону (6—7 эВ [1]). Другими словами, водородная связь главным образом поляризует гидроксильную группу, а тенденция к переносу протона при этом практически отсутствует. Этот случай соответствует рис. 1.3, *а*, хотя реальная форма нижней части потенциальной кривой заметно искажается.

При сдвигах от 100 до 200 см$^{-1}$ (хлорбензол, бензол, нитрометан) в ИК-спектрах исчезает второй обертон. Отвечающая протонированному состоянию точка перегиба на потенциальной кривой расположена между первым и вторым обертоном. Наблюдается дальнейшее понижение коэффициента ангармонизма и $\omega_e$, что свидетельствует об увеличении поляризации ОН-группы. Тенденция к переносу протона все еще очень мала.

При сдвигах около 400 см$^{-1}$ (метилциан, ацетон) первый обертон сильно уширен, а уменьшение ангармоничности сменяется его увеличением. Это же справедливо и для $\omega_e$. Здесь тенденция к переносу протона проявляется уже достаточно сильно, что согласуется с более высоким сродством этих молекул к протону (около 8 эВ). На потенциальной кривой возможно появление мелкого минимума, а вершина потенциального барьера переноса протона расположена несколько выше первого обертона. Его высота равна 80—100 кДж/моль (рис. 1.3, *б*).



Наконец, при взаимодействии с аммиаком, обладающим наиболее высоким сродством к протону ($\sim$9 эВ), сдвиг частоты основного перехода достигает 800 см$^{-1}$. Первый обертон в спектре не наблюдается. На потенциальной кривой возникает достаточно глубокий минимум. Вершина энергетического барьера переноса протона расположена между первым и вторым колебательными уровнями, т. е. его высота лежит в пределах 40—80 кДж/моль (рис. 1.3, *в*).

Более точно оценить высоту потенциального барьера переноса протона можно следующим образом. Рассчитаем из спектральных данных параметры $\omega_e$ и $x$ для поверхностных комплексов с водородной связью, а затем, исходя из этих значений, продолжим потенциальную кривую до точки, отвечающей удлинению ОН-связи до $\sim$0,04 нм. В зависимости от формы потенциальной кривой полученное значение энергии будет соответствовать или энергии активации переноса протона или же положению точки перегиба. Результаты такой оценки будут достаточно достоверными даже при значительной ошибке в определении параметров потенциальной кривой, так как экстраполяция производится от экспериментально измеренного положения колебательного уровня первого обертона, т. е. расчетные значения будут отличаться от истинных всего лишь на $\sim$0,02 нм.

В качестве примера в последнем столбце табл. 1.4 приведены полученные таким образом значения энергий активации переноса протона от ОН-групп поверхности кремнезема к различным адсорбированным молекулам. Эти данные хорошо согласуются с качественными выводами, сделанными выше на основании значений частот первого и второго обертонов.

Поскольку для расчета параметров функции Морзе достаточно знать положения любых двух колебательных уровней, при обсуждении природы переходного состояния переноса протона можно также исходить из вызванных адсорбцией сдвигов частот основных валентных колебаний легких и дейтерированных гидроксильных групп. Соответствующие формулы, позволяющие рассчитать параметры функции Морзе по изотопным данным, приведены в [37, 38]. Расчеты по изотопным данным, несмотря на несколько меньшую точность, имеют то преимущество, что необходимые значения вызванных адсорбцией сдвигов частот валентных колебаний легких и тяжелых гидроксильных групп можно найти в литературе, в то время как исследования в обертонной области требуют специальной техники спектральных измерений.

При взаимодействии адсорбированных молекул с более кислыми, чем на поверхности силикагеля, ОН-группами форма потенциальных кривых искажается сильнее. Например, в спектрах комплексов молекул бензола с гидроксильными группами цеолитов понижение основной частоты валентного колебания вместо 150 см$^{-1}$ достигает 300—350 см$^{-1}$. Профиль потенциаль-

ной энергии переноса протона приближается для них к случаю взаимодействия OH-групп с молекулами метилциана или ацетона, т. е. соответствует рис. 1.3, *б*.

Бросается в глаза, что рассмотренный вид потенциальной кривой существенно отличается от вида кривой с двумя минимумами, который обычно схематически изображают для переноса протона в гомогенном катализе. Это различие объясняется тем, что в гомогенных системах координата реакции не имеет смысла простого удлинения OH-связи, а включает в себя перестройку сольватных оболочек и пространственное разделение основной части кислого центра и протонированного субстрата. Иными словами, в этом случае происходит реальная диссоциация кислоты с полным переносом протона к основанию, что возможно лишь благодаря эффектам сольватации образующихся при электролитической диссоциации положительного и отрицательного ионов. Реакции же гетерогенного кислотного катализа обычно проводят при повышенных температурах в отсутствие полярных молекул растворителя, в результате чего перенос протона не сопровождается разделением основной части кислого центра и протонированного субстрата. Вместо этого на поверхности катализатора образуются ионные пары, в которых протонированная форма субстрата и кислотный остаток связаны сильным кулоновским взаимодействием. Это взаимодействие и является основным фактором, компенсирующим менее выгодный по сравнению с гомолитическим гетеролитический разрыв OH-связей в поверхностных гидроксильных группах. В этом смысле оно аналогично эффектам сольватации в растворах сильных электролитов. В основе гомогенного и гетерогенного катализа лежат, таким образом, совершенно различные физические модели.

Оценка энергии взаимодействия в ионных парах показывает, что она заметно меньше суммарной энергии сольватации катионов и анионов, образующихся при электролитической диссоциации в водных растворах или в полярных растворителях. Поэтому перенос протона к большинству адсорбированных на поверхности гетерогенных катализаторов молекул существенно эндотермичен. Устойчивые протонированные состояния образуются лишь для экзотермических или слабо эндотермических стадий.

Если исходить из рассмотренного на рис. 1.3 профиля потенциальной энергии, то такую пониженную тенденцию к переносу протона можно объяснить сравнительно большой шириной нижних участков неискаженных потенциальных кривых и малого удлинения OH-связей в адсорбированных ионных парах. Учет вызванного взаимодействием с адсорбированными основаниями возмущения делает кривые потенциальной энергии еще шире. Поэтому при образовании на поверхности оксидов слабых комплексов с водородной связью правильнее говорить не о переносе протона, а о колебательном возбуждении OH-связи.



Реальное существование метастабильного протонированного состояния имеет место только в комплексах, где взаимное отталкивание молекулы субстрата и растянутой OH-связи сменяется притяжением, о чем можно судить по увеличению ангармоничности валентных колебаний этой связи (метилциан и ацетон в табл. 1.4).

Естественно, что отмеченная пониженная тенденция к переносу протона сказывается и на механизме гетерогенно-каталитических реакций с участием поверхностных гидроксильных групп. В частности, многие из реакций, например реакция гетероизотопного обмена с молекулами дейтерия, тяжелой воды, ацетилена и др., протекают не через промежуточное образование протонированных соединений, а по синхронным механизмам [31, 32]. В последнем случае происходит одновременный перенос двух протонов навстречу друг другу — от поверхности твердого тела к адсорбированной молекуле и в обратном направлении. Это заключение основано на сопоставлении рассчитанных из спектральных данных энергий активации переноса протона с измеренными кинетически. Оно подтверждается и квантовохимическими расчетами, выполненными с помощью кластерных моделей бренстедовских кислых центров на поверхности кремнезема и цеолитов [40—42]. Возможно, что синхронные, или концертные, механизмы распространены в гетерогенном кислотном катализе гораздо шире, чем это принято думать, и реализуются также для реакций с участием многих других молекул, обладающих умеренным сродством к протону (дегидратация спиртов, изомеризация олефинов, крекинг олефинов и парафинов и др.) [43]. Более детальное обсуждение особенностей механизма гетерогенного кислотного катализа по сравнению с гомогенным выходит за рамки настоящего обзора.

### 1.4.3. ПЕРЕНОС ПРОТОНА В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотренные данные о характере профиля потенциальной энергии переноса протона на поверхности оксидных катализаторов согласуются с результатами, полученными для комплексов с водородной связью молекул воды и спиртов в гомогенных системах. К сожалению, валентные колебания OH-групп в этих молекулах не столь характеристичны, как этих групп на поверхности твердых тел, поэтому полученные результаты в этом случае носят более качественный характер. Тем не менее основные выводы совпадают с обсужденными в предыдущем разделе.

Результаты, полученные в ранних исследованиях, обсуждены в книге Пиментала [44]. Он пришел к заключению, что при образовании слабых комплексов с участием молекул воды и спиртов ангармоничность колебаний OH-связи не меняется или несколько уменьшается. В последнее время число изученных

соединений значительно расширилось; найдено, что у достаточно прочных комплексов, так же как и у гетерогенных систем, наблюдается не уменьшение ангармоничности, а увеличение. Так, в [45] было изучено взаимодействие фенолов с кетонами, нитрилами, эфирами и другими молекулами и сделан вывод, что при сдвигах частоты валентных колебаний ОН-групп до $\sim 150$ см$^{-1}$ ангармоничность сначала уменьшается, но затем возрастает более чем в два раза. Аналогичное заключение для спиртов и фенолов было сделано в работе [46]. Обращает на себя внимание, что в спектрах растворов увеличение ангармоничности наблюдалось при гораздо меньших сдвигах частот валентных колебаний ОН-связи, чем в спектрах гетерогенных систем, т. е. при гораздо более слабых взаимодействиях в комплексах с водородной связью. Это свидетельствует, как уже отмечалось, о более сильной тенденции к переносу протона вследствие проявления эффектов сольватации.

Наиболее детально спектры гомогенных комплексов с водородной связью легких и дейтерированных спиртов были изучены в [47], причем авторам удалось измерить положение не только первого, но и вторых обертонов. Для достаточно прочных комплексов наблюдалось увеличение ангармоничности. В то же время попытка описать профиль потенциальной энергии выражением для ангармонического осциллятора оказалась успешной только для очень слабых комплексов. Поэтому, так же как и в предыдущих работах, авторы ограничились обсуждением влияния комплексообразования лишь на ангармоничность колебаний и не рассмотрели влияние на форму дна потенциальных кривых. Однако нет никакого сомнения, что для слабых комплексов с водородной связью в растворах нижняя часть потенциальных кривых (аналогично наблюдаемому для гетерогенных систем) расширяется, поскольку только в этом случае можно объяснить вызванное образованием водородной связи понижение частоты валентных колебаний ОН-групп при одновременном уменьшении ангармоничности.

К сожалению, изучение наиболее интересных для гомогенного катализа водных растворов встречает непреодолимые методические трудности, связанные с сильным уширением полос в ИК-спектрах из-за образования сплошной сетки водородных связей с участием многих молекул воды.

## 1.5. РАСЧЕТ ПРОФИЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Как уже отмечалось, для построения потенциальных кривых химических связей можно использовать не только ИК-, но и спектры флуоресценции. Более того, для многоатомных молекул основной объем информации такого рода получен как раз из анализа колебательной структуры этих спектров [23]. Метод флуоресцентной спектроскопии обладает рядом несомненных преимуществ. Это высокая чувствительность, возможность одновременного наблюдения большого числа компонент колебательной структуры, примерно равная интенсивность различных компонент. Все перечисленное справедливо, однако, только для изучения газообразных молекул этим методом, поскольку колебательная структура спектров веществ в конденсированной фазе часто смазывается или совсем не разрешается. Именно поэтому использование метода флуоресценции для построения потенциальных кривых каталитических комплексов пока еще не получило широкого распространения. Обсудим несколько работ, посвященных этому вопросу.

*Таблица 1.5. Положение коротковолнового максимума испускания $\omega_{00}$ и значения расщеплений компонент колебательной структуры (в см$^{-1}$) в спектре фосфоресценции адсорбированного бензофенона [48]*

| Система | $\omega_{00}$ | $\Delta\omega_{0\to1}$ | $\Delta\omega_{0\to2}$ | $\Delta\omega_{0\to3}$ |
|---|---|---|---|---|
| Раствор в $CCl_4$ | 24185 | 1620 | 3235 | 4800 |
| $MgO$ | 24095 | 1560 | 3090 | 4500 |
| $Al_2O_3$ | 24270 | 1540 | 3085 | 4500 |
| $SiO_2$ | 24690 | 1480 | 2915 | 4320 |

В работе [48] изучена фосфоресценция бензофенона, адсорбированного на поверхности оксидов с различными кислотно-основными свойствами (оксид магния, оксид алюминия, силикагель, водородные формы фажазита и морденита). Молекула бензофенона использовалась в качестве своеобразного «щупа», а о возмущении СО-связи судили по изменению колебательной структуры в спектрах фосфоресценции и по сдвигу максимума ее спектра возбуждения.

Как видно из табл. 1.5, в спектрах фосфоресценции бензофенона, адсорбированного на оксидах с основными или слабо кислыми свойствами, наблюдаются четыре компоненты колебательной структуры, причем расстояние между ними уменьшается с увеличением кислых свойств поверхности. Известно, что фосфоресценция кетонов обусловлена электронными переходами с триплетного уровня карбонильной связи на различные колебательные уровни ее основного синглетного состояния [49]. Расстояние между компонентами колебательной структуры отвечает частотам валентных колебаний карбонильной группы. Исходя из этого можно сделать вывод, что при взаимодействии с более кислыми поверхностными центрами жесткость колебаний связи С=О уменьшается. Это можно объяснить тенденцией, возникшей вследствие образования водородной связи, карбонильного кислорода превратиться в гидроксильную группу. К сожалению, точность измерения положений максимумов колебательной структуры недостаточна для надежного построения искаженных в результате образования водородной связи потенциальных кривых карбонильной связи. При взаимодейст-

вии же бензофенона с более кислыми центрами в цеолитах колебательная структура спектра фосфоресценции вообще не разрешается. Тем не менее рассмотренный пример демонстрирует возможность анализа формы потенциальной кривой переноса протона «со стороны» не только гидроксильной группы, но и адсорбированного основания.

Большой группой катализаторов, перспективных для изучения методом фосфоресценции, являются системы, содержащие высшие оксиды ванадия, молибдена, вольфрама, висмута и др. Люминесценция ванадатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов хорошо известна и неоднократно описывалась в литературе [49, 50]. Принято считать, что центрами свечения в них являются более или менее искаженные тетраэдрические оксокомплексы $[MO_4]^{n+}$ с металлом, находящимся в высшей степени окисления. Поскольку фосфоресценция возбуждается в полосе с переносом заряда, обычно полагают, что при поглощении кванта света происходит перенос электрона с одного из находящихся в ближайшей координационной сфере комплекса атомов кислорода на вакантную *d*-орбиталь центрального иона. При этом образуется синглетное электронно-возбужденное состояние $S_1$*, в котором суммарный электронный спин, так же как и в исходном комплексе, равен нулю. Существует, однако, и лежащее ниже триплетное состояние $T_1$*, которое может заселяться в результате интеркомбинационного перехода. Его дезактивация приводит к фосфоресценции со временем жизни, лежащим в пределах $10^{-2}$—$10^{-4}$ с.

Недавно в работах нашей лаборатории [51—54] была изучена фосфоресценция нанесенных и смешанных катализаторов глубокого и селективного окисления, содержащих перечисленные выше оксиды. Было обнаружено, что наличие фосфоресценции и параметры ее спектра (положение максимумов возбуждения и свечения) зависят от природы второго компонента смешанного катализатора. В ряде случаев на этом основании предположили существование нескольких центров свечения, отличающихся характером искажения координационной сферы катионов.

Наиболее интересные результаты были получены для разбавленных нанесенных катализаторов, так как в них все центры свечения находятся на поверхности и доступны для адсорбированных молекул. Это было, в частности, подтверждено обратимым тушением фосфоресценции при адсорбции парамагнитных молекул кислорода, а также диамагнитных молекул водорода, моноксида углерода и олефинов.

Кроме того, для многих нанесенных оксидных катализаторов (оксиды ванадия, хрома и висмута на различных носителях) в спектрах фосфоресценции наблюдалась колебательная структура. Особенно хорошо она разрешалась для нанесенных на силикагель разбавленных оксидlivanадиевых образцов, для которых в спектре фосфоресценции наблюдалось восемь ком-



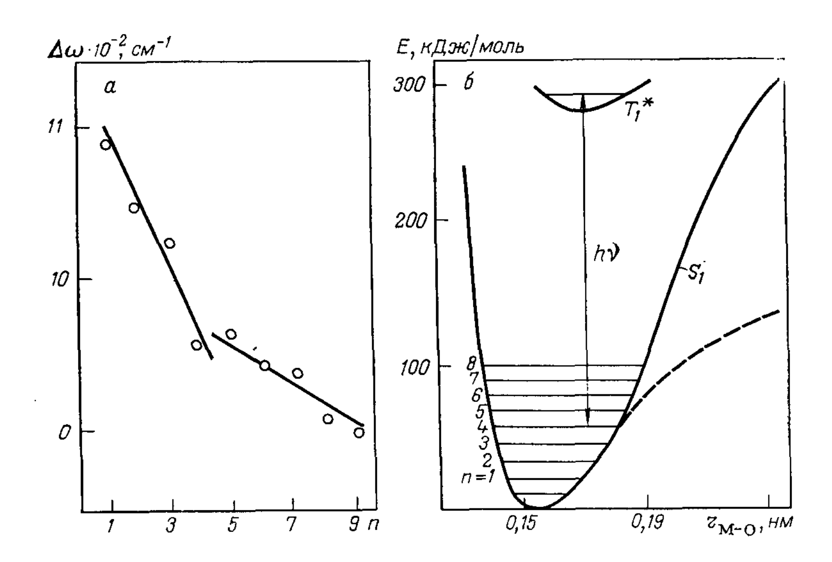



*Рис. 1.4.* Зависимость расстояния между двумя соседними колебательными уровнями ванадильной связи от их номера (*а*) и кривые потенциальной энергии ванадильной связи в основном синглетном *S* и электронно-возбужденном триплетном $T_1$* состояниях, построенные для $V/SiO_2$ на основании спектров фосфоресценции.

понент колебательной структуры. Расстояние между двумя соседними линиями изменялось от ~1100 $см^{-1}$ в синей до ~900 $см^{-1}$ в красной области спектра фосфоресценции. Поскольку эти значения близки к частоте валентных колебаний ванадильной связи, был сделан вывод о том, что центрами свечения являются поверхностные группировки $VO^{3+}$. На основании анализа колебательной структуры спектра фосфоресценции оказалось возможным построить профиль потенциальной энергии ванадильной связи [51].

На рис. 1.4, *а* приведен график зависимости расстояния между двумя соседними колебательными уровнями ванадильной связи от их номера. Эта зависимость имеет сложный характер и не описывается простой функцией Морзе (экспериментальные точки не ложатся на одну прямую). Обращает на себя внимание очень пологая форма дна потенциальной кривой, которая при экстраполяции к полному разрыву ванадильной связи приводит к нереально низкому значению энергии ее диссоциации, равному всего ~150 кДж/моль. Однако по мере удлинения связи крутизна потенциальной кривой увеличивается, а значение энергии диссоциации, полученное экстраполяцией с учетом всех восьми колебательных уровней, приближается к 300—350 кДж/моль, что согласуется с прочностью связи металл — ванадий в нанесенных на силикагель образцах, рассчитанной из экспериментально измеренных теплот адсорбции кислорода [56].

На рис. 1.4, *б* приведены построенные на основании анализа колебательной структуры спектра фосфоресценции потенциальные кривые ванадильной связи в основном синглетном состоянии и электронно-возбужденном триплетном состоянии $T_1$*. Рисунок позволяет, хотя и очень грубо, оценить энергию активации превращения двойной ванадильной связи в одинарную, например, при ее восстановлении водородом по реакции

$$V{=}O + H_2 \longrightarrow \dot{V}{-}O{-}H + \dot{H} \qquad (11)$$

Эта элементарная стадия связана с увеличением расстояния ванадий — кислород от 0,15 до 0,19 нм, тогда из рис. 1.4, *б* значение энергии активации восстановления составляет 80—100 кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментальным значением, найденным в [55]. Малая энергия активации, как видно, является следствием пологой формы дна потенциальной кривой ванадильной связи (легкости разрыва первой связи в ванадильной группировке). Это, возможно, объясняет высокую реакционную способность ванадильных и других содержащих кислород при двойной связи группировок в реакциях мягкого окисления (легкий переход при восстановлении в терминальные гидроксильные группы без полного разрыва связи металл — кислород).

* * *

Изложенные результаты демонстрируют новые возможности, связанные с использованием спектроскопических данных для изучения энергетического профиля отдельных элементарных стадий каталитических реакций и расчета их энергий активации. Углубленные спектральные исследования кривых потенциальной энергии адсорбированных молекул и каталитических комплексов, несомненно, открывают новые возможности для создания современной теории реакционной способности и понимания природы и специфики каталитического действия на атомно-молекулярном уровне. Хотя рассмотренные выше примеры охватывают пока только отдельные классы реакций, они существенно уточняют, казалось бы, незыблемые представления об их механизме. Это, в первую очередь, относится к кислотному катализу с участием бренстедовских центров, где в силу высокой характеристичности колебаний OH-связи трактовка результатов является наиболее наглядной.

Что касается использования для изучения природы и энергетических характеристик связи металл — кислород спектров фосфоресценции, то оно пока еще проблематично. Не следует забывать, что в этом направлении опубликовано всего лишь несколько работ, которые отнюдь не исчерпывают и даже не вскрывают всех возможностей метода. Кроме того, нужно помнить, что фосфоресценция является достаточно широко распространенным явлением и с ее помощью в принципе можно изучать не только оксидные гетерогенные, но и металлокомплексные гомогенные катализаторы.

Здесь уместно упомянуть еще об одном очень интересном спектральном методе, который пока еще не получил широкого распространения в каталитических исследованиях. Речь идет о резонансном комбинационном рассеянии света, который часто позволяет получить большое число хорошо разрешенных компонент колебательной структуры. Использование этих данных для расчета поверхностей потенциальной энергии связей в каталитических комплексах и адсорбированных молекулах требует, однако, дальнейшей разработки теории колебаний в многоатомных системах и создания соответствующих автоматизированных программ для расчетов на ЭВМ. Решение этой задачи будет способствовать и более строгой интерпретации спектров фосфоресценции, а также позволит исследовать с помощью ИК-спектроскопии многие нехарактеристические колебания, которые нельзя трактовать в простом двухатомном приближении. Таким образом, перспективы дальнейшего использования спектральных методов для изучения элементарных стадий катализа достаточно широки.

## 1.6. ЛИТЕРАТУРА


1. **Гурвич Л. В. и др.** Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974. 351 с.
2. **Семенов Н. Н.** О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. 2-е изд. М., Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
3. **Баландин А. А.** Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М., Наука, 1968. 200 с.
4. **Боресков Г. К.** — В кн.: Теоретические проблемы катализа. Новосибирск, ИК СО АН СССР, 1977, с. 5—32.
5. **Боресков Г. К.** — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, вып. 1, с. 7—24.
6. **Полторак О. М.** — ЖФХ, 1972, т. 46, с. 1361—1375.
7. **Сабо З. Г.** — В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции, М., Наука, 1966, с. 46—60.
8. **Hirschfelder J. D.** — J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 645—655.
9. **Eyring H., Polanyi M.** — Z. phys. Chem., 1932, Bd. 15, S. 334—345.
10. **Поляни М.** — Усп. хим., 1932, т. 1, вып. 1, с. 345—360.
11. **Семенов Н. Н.** — Там же, с. 19—75.
12. **Казанский В. Б., Чувылкин Н. Д.** — ДАН СССР, 1975, т. 223, № 4, с. 910—913.
13. **Green S.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3100—3104.
14. **Matcha R. L.** — Ibid., 1968, v. 49, p. 1264—1270.
15. **Petke J. D., Whitten J. L.** — Ibid., 1972, v. 56, p. 830—838.
16. **Silver D. M., Ruedenberg K., Mehler E. L.** — Ibid., 1970, v. 52, p. 1206—1227.
17. **O'Hare P. A., Wahl A. C.** — Ibid., v. 53, p. 2469—2478.
18. **O'HareP. A.** — Ibid., 1973, v. 59, p. 3842—3847.
19. **Гамметт Л.** Основы физической органической химии. Пер. с англ./Под ред. Л. С. Эфроса. М., Мир, 1972. 529 с.
20. **Broensted J. N.** Chem. Rev., 1928, v. 5, p. 231—280.
21. **Horiuti J., Polanyi M.** — Acta Phys. Chim. USSR, 1935, v. 1, p. 505—512.
22. **Герцберг Г.** Спектры и строение двухатомных молекул. Пер. с англ./Под ред. В. Н. Кондратьева. М., Мир, 1949. 396 с.
23. **Герцберг Г.** Электронные спектры и строение многоатомных молекул.

Пер. с англ./Под ред. В. М. Татевского. М., Мир, 1969. 770 с.
24. **Волькенштейн М. В.** Строение и физические свойства молекул. М., Изд-во АН СССР, 1955. 638 с.
25. **Грибов А. А.** Введение в молекулярную спектроскопию. М., Наука, 1976. 359 с.
26. **Литтл Л.** Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Пер. с англ./Под ред. В. И. Лыгина. М., Мир, 1969. 514 с.
27. **Киселев А. В., Лыгин В. И.** Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М., Наука, 1972. 459 с.
28. **Ward J. W.** — In: Zeolite Chemistry and Catalysis/Ed. by J. Rabo. Washington DC, ACS Monograph 171, 1976, p. 118.
29. **Ярославский Н. Г., Теренин А. Н.** — ДАН СССР, 1949, т. 66, вып. 4, с. 885—887.
30. **Тереиин А. Н.** — В кн.: Поверхностиые химические соедииеиия и их роль в явлениях адсорбции. М., Изд-во МГУ, 1957, с. 206.
31. **Anderson J. H., Wickersgeim K. A.** — Surface Sci., 1967, v. 2, p. 252—260.
32. **Кирютенко В. М. и др.** — Кинетика и катализ, 1977, т. 15, вып. 6, с. 1587—1588.
33. **Казанский В. Б., Грицков А. М., Андреев В. М.** — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 1, с. 136—139.
34. **Kazansky V. B. e. a.** — J. Mol. Catal., 1978, v. 4, p. 135—149.
35. **Michel D., Kazansky V. B., Andreev V. M.** — Surface Sci., 1978, v. 22, p. 342—356.
36. **Казанский В. Б.** — Кинетика и катализ, 1977, т. 28, вып. 5, с. 1179—1191.
37. **Казанский В. Б.** — Там же, 1980, т. 21, вып. 1, с. 159—173.
38. **Kazansky V. B.** — In: Chemistry Rev. (Sov. Sci. Rev.), N. Y., 1979, v. 1, p. 69—117.
39. **Коттон Ф., Унлкинсон Дж.** Современная оргаиическая хнмия. Пер. с англ./Под ред. К. В. Астахова. М., Мир, 1969, часть 2. 495 с.
40. **Mikheikin I. D., Abronin I. A., Zhidomirov G. M., Kazansky V. B.** — J. Mol. Catal., 1977/78, p. 435—442.
41. **Сенченя И. Н. н др.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 2, с. 495—496.
42. **Михейкии И. Д. и др.** — Там же, с. 496—499.
43. **Поторак О. М.** — Вестн. Моск. ун-та, 1975, вып. 7, с. 378—406.
44. **Пиментал Дж., Мак-Клелан О.** Водородиая связь. Пер. с англ./ /Под ред. В. М. Чулановского. М., Мир, 1964. 642 с.
45. **Causi M., Huong P. V.** — Spectrochem. Acta, 1970, v. 26A, p. 49—58.
46. **Detoni S., Hadzi D., Juzanju M.** — Ibid., 1974, v. 30A, p. 249—253.
47. **Rossarie J. e. a.** — J. Chim. phys. et phys. chim. biol., 1977, v. 77, p. 188—196.
48. **Фенин В. А., Швец В. А., Казанский В. Б.** — Киනетика и катализ, 1978, т. 19, вып. 5, с. 1289—1294.
49. **Принцхейм П.** Флюоресценция и фосфоресценция. Пер. с англ./Под ред. С. И. Вавилова. М., Издатиилит, 1951. 623 с.
50. **Rondo H., Blasse G.** — J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, v. 40, p. 215—223.
51. **Грицков А. М., Швец В. А., Казанский В. Б.** — ДАН СССР, 1975, т. 221, вып. 4, с. 868—876.
52. **Grizcov A. M., Shvets V. A., Kazansky V. B.** — Chem. Phys. Lett., 1975, v. 35, p. 511—512.
53. **Казанский В. Б., Грицков А. М., Швец В. А.** — В кн.: Препринты докладов III Советско-японского семинара по катализу. Алма-Ата, 1976. Препринт II.
54. **Фенин В. А., Швец В. А., Казанский В. Б.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 4, с. 952—957.
55. **Боресков Г. К.** — Там же, 1970, т. 11, вып. 2, с. 374—382.
56. **Халиф В. А. и др.** — Там же, 1977, т. 18, вып. 4, с. 1055—1059.

# SPECTROSCOPIC STUDY OF POTENTIAL PROFILE OF CATALYTIC REACTIONS

*V. B. Kazansky*

## Summary

Various experimental ways of analysing the potential profiles of catalytic reactions are discussed. The most attractive among them is that one based on spectroscopically detected positions of vibrational levels of catalytic intermediates. Such information is supplied by infrared and fluorescence spectra. From these data the lower parts of the potential curves of the reacting chemical bonds could be reconstructed. Their extrapolation to the bonds elongations characteristic of activated complexes enables one to estimate corresponding activation energies.

This approach was used for the discussion of proton transfer in the heterogeneous acidic type catalysis, in which the role of the active sites is played by surface hydroxyl groups. The potential profile of this elementary step was derived from OH fundamental stretching frequencies and their overtones in good accordance with the experiment. It was concluded that in gas phase heterogeneous catalytic reactions in which there is no solvation effect protonated active intermediates are formed only in the case if proton transfer is exothermic or slightly endothermic. In other cases a concerted type push — powl reaction mechanism takes place involving simultaneous transfer of two protons: one to the substrate and the other in the opposite direction from the substrate to the catalyst.

Besides infrared data the use of phosphorescence spectra for the detection of positions of vibrational levels is also discussed. The conclusion is that the most promising systems for this kind of study are the oxide catalysts of partial oxidation containing V, Mo, W etc. ions in their highest valence states.

УДК 541.128 : 549.67

# 2. КАТАЛИЗ ЦЕОЛИТАМИ

*К. В. Топчиева, Б. В. Романовский*

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Создание новых высокоактивных и селективных катализаторов во многом определяет прогресс в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Среди каталитических систем, с применением которых связаны крупные достижения в области переработки нефтяного сырья в последние 15—20 лет, особое место занимают цеолиты.

Синтез цеолитов был осуществлен в конце 50-х годов, а их каталитическая активность обнаружена в начале 60-х. Это открытие сразу привлекло внимание химиков, занимающихся катализом, и стимулировало быстрый рост числа экспериментальных и теоретических работ, и вскоре катализ цеолитами оформился в самостоятельную область исследований.

К настоящему времени синтезировано несколько десятков типов цеолитов, многие из которых являются аналогами природных минералов. Интерес для катализа, однако, представляют лишь некоторые из них: цеолиты типа А, X и Y, эрионит, морденит, а также недавно полученные цеолиты типа ZSM, имеющие систему пор, доступную для многих молекул, в частности, для молекул углеводородов.

Спецификой катализа на цеолитах является протекание реакции внутри кристалла — в свободных полостях и каналах цеолитного каркаса, размеры которых соизмеримы с размерами реагирующих молекул.

Цеолиты обладают характерной для алюмосиликатных систем способностью к ионному обмену, и поэтому могут быть получены практически в любых катионных формах. Наибольшее значение для катализа приобрели их кислотные формы, и именно с кислотной функцией связывают высокую эффективность цеолитов в каталитических превращениях углеводородов.

Наличие на поверхности цеолитов отличающихся по природе атомов и атомных группировок и их сильное взаимное влияние приводят к огромному разнообразию реакций, которые могут протекать на цеолитах. Наряду с этим цеолитам свойствен ряд эффектов, характерных для реакций, протекающих внутри кристаллической решетки.

Строго регулярная структура цеолитов, поверхность которых сравнительно легко химически модифицировать, позволила не только создать высокоактивные и селективные катализаторы



переработки углеводородного сырья, но и разработать принципиально новые процессы каталитических превращений органических веществ.

Сейчас процессы крекинга нефтяных фракций почти во всем мире проводят с катализаторами на основе цеолитов. Их используют также при гидрокрекинге, изомеризации парафинов, дегидроциклизации, алкилировании и др. Цеолитные катализаторы выгодно отличаются от аморфных алюмосиликатов повышенной термической стабильностью, высокой активностью и селективностью, а также устойчивостью к отравлению азотистыми основаниями и тяжелыми металлами. Это делает их особенно перспективными при переработке тяжелых фракций нефти, содержащих эти металлы в значительных количествах.

Применение цеолитов дало возможность резко улучшить основные технико-экономические показатели процессов переработки углеводородного сырья и, что особенно важно, увеличить производство высококачественных моторных топлив. В последние годы возникла проблема замены нефти как источника энергии. Полагают, что при современных темпах роста нефтедобычи ее использование в энергетике скоро снизится. Вместе с тем бензин в ближайшие годы, по-видимому, еще сохранит доминирующее значение как основной вид моторных топлив. Отсюда вытекает важная задача разработки методов получения бензина из ненефтяного сырья.

В связи с этой проблемой катализ цеолитами вновь оказался в центре всеобщего внимания, когда были синтезированы новые «сверхвысококремнистые» цеолиты типа ZSM, обладающие уникальными свойствами. Они оказались исключительно эффективными именно при получении высококачественных бензинов из сырья ненефтяного происхождения. Это «второе поколение» цеолитов и катализаторов на их основе сейчас рассматривается как весьма перспективное для решения сложных задач, связанных с энергетикой.

Следует отметить, что внедрение цеолитных систем в практику нефтепереработки и нефтехимии намного обогнало разработку научных основ их действия. Некоторые экспериментально установленные закономерности еще требуют объяснения, а практическая реализация всех потенциальных возможностей цеолитных катализаторов далеко не завершена.

Предлагаемый обзор посвящен проблемам физикохимии цеолитов и цеолитного катализа. В нем рассмотрены особенности структуры цеолитов, обсуждены эффективные способы модифицирования цеолитных катализаторов. Проведен анализ существующих представлений о механизме действия цеолитных систем в реакциях кислотно-основного и окислительно-восстановительного типов, а также рассмотрены процессы бифункционального катализа на металлцеолитных контактах. Особое внимание уделено цеолитсодержащим катализаторам, которые составляют основу современной промышленности переработки углеводородного сырья.

## СОДЕРЖАНИЕ



## 2.1. ВВЕДЕНИЕ

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по физикохимии цеолитного катализа огромен. Только по собственно каталитическим превращениям различных веществ на цеолитах имеется около 5 тыс. публикаций. Периодически появляющиеся обзоры, касающиеся как отдельных проблем, так и цеолитного катализа в целом, быстро устаревают, поэтому мы укажем лишь на несколько монографий и обзоров, опубликованных в последние 6—7 лет и более или менее полно отражающих современный уровень развития теории и практики цеолитного катализа.

Наиболее глубоко вопросы синтеза, структуры, ионного обмена и химии поверхности, а также катализа на цеолитах освещены в книге Д. Брека [1], в сборнике статей под редакцией Дж. Рабо [2], в обзорах Х. М. Миначева и Я.И. Исакова [3], Л. И. Пигузовой [4], в книгах К. В. Топчиевой и Хо Ши Тхоанга [5], а также К. Г. Ионе [6].

## 2.2. СТРУКТУРА ЦЕОЛИТОВ

Природные и синтетические цеолиты относятся к солям алюмокремниевых кислот и имеют общую формулу $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (где $n$ — валентность металла; $x$ — мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3$; $y$ — число молекул гидратационной воды). Величина $x$ определяется структурным типом цеолита:

| Тип | A | X | Y | Э* | М* | ZSM |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ | 2 | 2,5 | 4 | 6 | 10 | 20—200 |

* Э — эрионит, М — морденит.

Содержание воды составляет от 15 до 30% (масс.) воздушно-сухих кристаллов цеолита.

В решетке кристаллического алюмосиликата — цеолита может происходить изоморфное замещение атомов Si на атомы Al. Очевидно, что на каждый атом Al решетки для сохранения ее электронейтральности должно содержаться еще по одному одновалентному катиону. Эти компенсирующие катионы весьма лабильны и могут легко замещаться при ионном обмене в водных растворах.

Считают, что структура цеолитов образуется в результате соединения основных структурных единиц — алюмокислородных и кремнекислородных тетраэдров. Характер соединения тетраэдров в трехмерную решетку определяет структурный тип цеолита, которых насчитывается несколько десятков.

Свободное пространство внутри кристалла цеолита представляет собой регулярную систему соединяющихся полостей и каналов; форма и размеры последних весьма разнообразны и зависят от структурного типа цеолита. Так, в цеолитах типа А, X и Y имеется регулярная система больших полостей размером около 1,2 нм, каждая из которых соединяется с четырьмя соседними через короткие каналы диаметром от 0,5 (тип А) до 1 нм (тип X и Y). В эрионите полости размером около 1,3 нм соединяются каналами диаметром 0,4—0,5 нм. В мордените имеется совокупность параллельных, не соединяющихся друг с другом каналов («пучок труб») эллиптического сечения диаметром 0,6—0,7 нм. Аналогичную структуру имеют новые синтетические цеолиты типа ZSM, однако их каналы сообщаются.

Близкие геометрические размеры каналов цеолитной структуры и органических молекул приводят к совершенно необычным эффектам, не встречающимся у других типов катализаторов. Так, помимо хорошо известного молекулярно-ситового эффекта для некоторых типов цеолитов наблюдают «клеточный эффект», состоящий в том, что катализатор селективно превращает углеводороды только строго определенной длины [7].

Таким образом, основная особенность цеолитов состоит в том, что их структура позволяет молекулам различных веществ проникать внутрь решетки — в каналы и полости.

## 2.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТОВ

Молекулы веществ, проникающих в каналы и полости цеолитов, могут там взаимодействовать с обменными катионами, а также с кислотными центрами, генезис и природу которых мы рассмотрим ниже.

**Обменные катионы.** Число катионов $Na^+$, содержащихся в синтетических цеолитах, зависит от структурного типа:

| Тип цеолита | A | X | Y | Э | М |
|---|---|---|---|---|---|
| Число катионов в элементарной ячейке | 12 | 86 | 56 | 9 | 8 |
| Концентрация, моль/дм³ | 10,6 | 9,2 | 6,2 | 6,5 | 4,7 |
| мэкв/г | 5,5 | 4,7 | 3,3 | 3,3 | 2,3 |

Катионы $Na^+$ в исходных формах могут в результате ионного обмена заменяться на любые другие катионы. Ограничение здесь накладывается только на размер катионов и их устойчивость в растворах.

Наибольшее распространение в катализе получили катионные формы цеолитов, содержащие обменные катионы группы IIA и РЗЭ, а также декатионированные формы, получаемые путем замены катионов натрия в исходной Na-форме на ионы аммония с последующей термообработкой при 300—500 °С. Часто используют катион-декатионированные формы цеолитов, где катионы $Na^+$ заменены на $NH_4^+$-ионы и катионы двух- или трехвалентных металлов.

Степень ионного обмена зависит от природы обменивающихся катионов, а также от условий (концентрации, температуры) обмена. Существенно, что скорости обмена первых 70% катионов $Na^+$ в цеолитах X и Y и последних 30% различаются очень сильно. В цеолитах Y в течение нескольких суток удается заменить на двух- или трехвалентные катионы не более 70—75% натрия. Для более полного обмена требуется повышение температуры обмена; часто проводят двойной обмен с промежуточным прокаливанием.

Следует отметить, что обменные катионы в отличие от других атомов, составляющих решетку цеолитов, не имеют строго фиксированного кристаллографического положения и могут мигрировать по цеолитной структуре под влиянием нагревания или адсорбции полярных веществ [8].

При взаимодействии с адсорбированными молекулами обменные катионы выступают, прежде всего, как центры ион-дипольного взаимодействия. Кроме того, по данным ИК-спектров, обменные катионы могут проявлять свойства акцепторных центров [9]. Наконец, катионы переходных металлов могут образовывать с олефинами устойчивые $\pi$-комплексы [10].

**Гидроксильные группы.** Структурные ОН-группы образуются на поверхности цеолитов в результате атаки протона на атом кислорода алюмокремнекислородных тетраэдров:

$$—O\diagdown\overline{Al}\diagup O\diagdown Si\diagup O— \xrightarrow{H^+} —O\diagdown\overline{Al}\diagup \overset{+}{H}O\diagdown Si\diagup O—$$

Гидроксильные группы, являясь основными носителями протонной кислотности, при взаимодействии с веществами основного характера протонируют их и образуют такие ионы, как $NH_4^+$, $PyH^+$, $BuNH_3^+$ и др. С ароматическими молекулами структурные ОН-группы при облучении УФ-светом дают аренониевые ионы. Они также способны к образованию водородных связей [9].



Термическая обработка цеолитов, содержащих структурные ОН-группы, приводит к следующей поверхностной реакции:

$$2\left(—O\diagdown\overline{Al}\diagup \overset{+}{H}O\diagdown Si\diagup O—\right) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow —O\diagdown\overline{Al}\diagup O\diagdown Si\diagup O— + —O\diagdown Al \quad \overset{+}{Si}\diagup O— + H_2O$$

Появляющиеся в результате этой реакции трехкоординационные атомы Al являются апротонными кислотными центрами, поскольку они обладают вакантной атомной орбиталью. С молекулами, имеющими неподеленную электронную пару, этот центр способен образовывать донорно-акцепторную связь.

Таким образом, поверхность цеолитов обладает полифункциональными свойствами, т. е. имеет центры, способные взаимодействовать с адсорбированными молекулами по различным механизмам. Именно это обстоятельство может объяснить то многообразие процессов, катализаторами которых являются цеолиты.

## 2.4. КАТАЛИЗ НА ЦЕОЛИТАХ

### 2.4.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

К реакциям кислотно-основного типа относятся такие важные процессы как крекинг углеводородов, изомеризация олефинов и алкилбензолов, алкилирование ароматических и ациклических углеводородов, полимеризация непредельных углеводородов, дегидратация спиртов и многие другие превращения органических веществ. Для всех этих реакций кислотный механизм действия цеолитных катализаторов считается общепринятым [11]. В связи с этим проблема исследования кислотных свойств является одной из центральных в физикохимии цеолитного катализа.

**Генезис кислотных центров.** Исходные натриевые формы синтетических цеолитов не обладают кислотными свойствами. Кислотность у цеолитов появляется в результате следующих видов специальной обработки.

1. Ионный обмен со слабыми растворами минеральных или органических кислот:

$$Na—Zeol + HA \rightleftharpoons H—Zeol + NaA$$

Этот способ (прямое декатионирование) обычно используют лишь для цеолитов с высоким отношением $SiO_2/Al_2O_3$, например для фожазитов с $x$ не ниже 4,5 и морденитов.

2. Ионный обмен с растворами солей аммония с последующим термическим разложением аммонийной формы цеолита:

$$Na{-}Zeol + NH_4A \rightleftharpoons NH_4{-}Zeol + NaA$$

$$NH_4{-}Zeol \xrightarrow{t^\circ} H{-}Zeol + NH_3$$

Этот способ универсален: с его помощью возможно получать декатионированные формы любого цеолита. К аналогичному результату приводит и термическое разложение алкиламмониевых форм цеолитов типа ZSM, в которых ионы $(R)_4N^+$ включаются в структуру уже при синтезе [12].

3. Ионный обмен с двух- и трехвалентными катионами с последующей термической обработкой, в результате которой эти катионы гидролизуются остаточными молекулами $H_2O$ [13, 14] по уравнению

$$M{-}(Zeol)_2 + H_2O \longrightarrow MOH{-}Zeol + H{-}Zeol$$

4. Восстановление водородом цеолитов, содержащих ионы переходных металлов [15, 16]:

$$M{-}(Zeol)_2 + H_2 \longrightarrow M^0 + 2H{-}Zeol$$

Все сказанное здесь относится к протонной (бренстедовской) кислотности. Генезис второго типа кислотных центров — апротонных (льюисовских) центров был рассмотрен выше. Соотношение между центрами протонного и апротонного типа существенным образом зависит от условий предварительной обработки цеолитного катализатора.

Содержание кислотных центров в цеолитах намного ниже, чем теоретически оцениваемое из числа обменных катионов (см. с. 41). Этот факт объясняется тем, что, во-первых, при ионном обмене редко удается полностью декатионировать цеолит, а, во-вторых, образовавшиеся в результате обмена структурные ОН-группы термически довольно неустойчивы и уже при умеренных температурах (около 300 °С) удаляются с поверхности [17].

Основными методами оценки концентрации кислотных центров являются метод дейтероводородного обмена, термогравиметрический метод и метод адсорбции оснований (аммиака, пиридина, бутиламина). Первые два из перечисленных методов позволяют найти общую концентрацию протонных центров — структурных ОН-групп, которая, как показали измерения, выполненные в работах [17—20], примерно одинакова для аморфных алюмосиликатов и цеолитов. Напротив, адсорбция оснований может протекать только на тех ОН-группах, которые обладают достаточной кислотной силой, чтобы протонировать молекулы с основными свойствами. Между аморфными алюмосиликатами и цеолитами обнаружены довольно заметные различия: концентрация сильнокислотных центров на вторых намного больше, чем на первых [5].



Существенным достоинством метода адсорбции оснований является возможность не только оценить концентрацию сильнокислотных центров, но и выявить распределение этих центров по силе. Для этого обычно используют титрование катализатора основанием — *н*-бутиламином в присутствии индикаторов [21] с различными $pK_a$. Здесь силу кислоты принято выражать функцией кислотности Гамметта: $H_0$ для общей кислотности или $H_R$ для протонной кислотности. Данные о концентрации центров различной кислотной силы характеризует «спектр кислотности» поверхности катализатора.

Применение метода индикаторного титрования позволило выявить весьма существенные различия между аморфными и кристаллическими алюмосиликатами в силе кислотных центров, находящихся на их поверхности. Так, в [22] для натрий-декатионированных и кальций-декатионированных цеолитов найдено, что $H_0$ кислотных центров меняется от +3,0 до —8,2; наиболее сильные протонные центры характеризуются $H_R \leqslant -13{,}3$. Аморфные алюмосиликаты имеют центры с силой $H_R \leqslant -8{,}2$ [23].

Таким образом, аморфные алюмосиликаты отличаются от кристаллических цеолитов силой кислотных центров. Этот же вывод следует из результатов одного из вариантов метода титрования — метода высокотемпературной адсорбции оснований, получившего распространение в последние годы и дающего информацию о кислотных свойствах в условиях, максимально приближенных к условиям катализа.

Основная идея этого метода состоит в том, что количество удерживаемого катализатором основания (обычно аммиака) зависит от температуры, причем чем выше кислотная сила центров, тем выше температура удерживания основания. Используя эти представления, в работе [5, с. 38] авторы сопоставили кислотные свойства ряда цеолитов и оксидов (рис. 2.1).

Как видно, неактивные в каталитических реакциях цеолит NaY и силикагель очень слабо удерживают аммиак, следовательно, их кислотная сила невелика. Напротив, декатионированный цеолит HY проявляет сильнокислотные свойства: на нем основание удерживается даже при 450 °С.

Очень ценную информацию при исследовании кислотных свойств цеолитов дает метод ИК-спектроскопии. Подробный обзор полученных с помощью этого метода многочисленных экспериментальных данных приведен в [9]; здесь укажем лишь на основные результаты применения ИК-спектроскопии.

Прежде всего, было установлено, что концентрация кислотных центров возрастает при обмене катионов $Na^+$ на двух- и трехвалентные катионы, а также при декатионировании. Цеолиты, имеющие более высокое отношение $SiO_2/Al_2O_3$ обладают большей средней кислотной силой центров. Концентрация протонных центров сохраняется приблизительно постоянной до тем-

пература 450—500 °С, после чего начинает снижаться в результате дегидроксилирования при одновременном росте числа апротонных центров; адсорбция воды обычно приводит к обратному переходу части апротонных центров в протонные.

Исследование кислотных свойств цеолитов позволило четко выявить основные тенденции в их изменении и рассмотреть каталитические превращения органических веществ в рамках единого кислотно-основного механизма.

Цеолиты катализируют широкий круг реакций насыщенных, непредельных и ароматических углеводородов, включающих в качестве элементарных стадий разрыв и образование связей С—Н и С—С, перегруппировки, β-элиминирование, которые протекают по карбений-ионному механизму.

Детальное рассмотрение превращений углеводородов различных классов, протекающих на цеолитах, проведено в обзорах [11, 24, 25]. Сводка данных, составленная на основании этих обзоров, представлена в табл. 2.1. В последней колонке отмечена специфика, которую вносит использование цеолитов в качестве катализатора процесса.

Такие важные характеристики катализаторов, как активность и селективность, очень сильно зависят от химического состава цеолита и условий предварительной обработки. Ниже рассмотрены основные способы модифицирования цеолитов с целью изменения их каталитических свойств.

Степень ионного обмена является основным фактором, определяющим каталитические свойства цеолитов. Как правило, натриевые формы цеолитов неактивны в реакциях кислотно-основного типа. Активность цеолитов появляется лишь после обмена натрия на двух- или трехвалентные катионы, а также после декатионирования.

Отметим некоторые общие тенденции: активность цеолитов в зависимости от степени обмена сначала растет незначительно, а затем, после достижения некоторого «порога» (обычно 30—50% степени обмена), быстро увеличивается; наибольшая активность наблюдается при удалении последних 10% остаточного натрия (рис. 2.2).

Активность цеолитов часто может изменяться и в процессе их эксплуатации, причем эти изменения не связаны с такими обычными для гетерогенных контактов причинами, как отравление продуктами реакции или ядами, содержащимися в сырье. Здесь основную роль, по-видимому, играет миграция обменных катионов, о которой говорилось выше. Именно с миграцией об-50% степени обмена), быстро увеличивается; наибольшая активности цеолитов после их окислительной регенерации, когда в полостях цеолитов появляются катионы натрия, первоначально находившиеся в недоступных местах структуры; эти катионы резко снижают эффективность катализатора в превращении углеводорода. Возможно и обратное направление миграции катионов, когда под влиянием адсорбированных веществ полива-



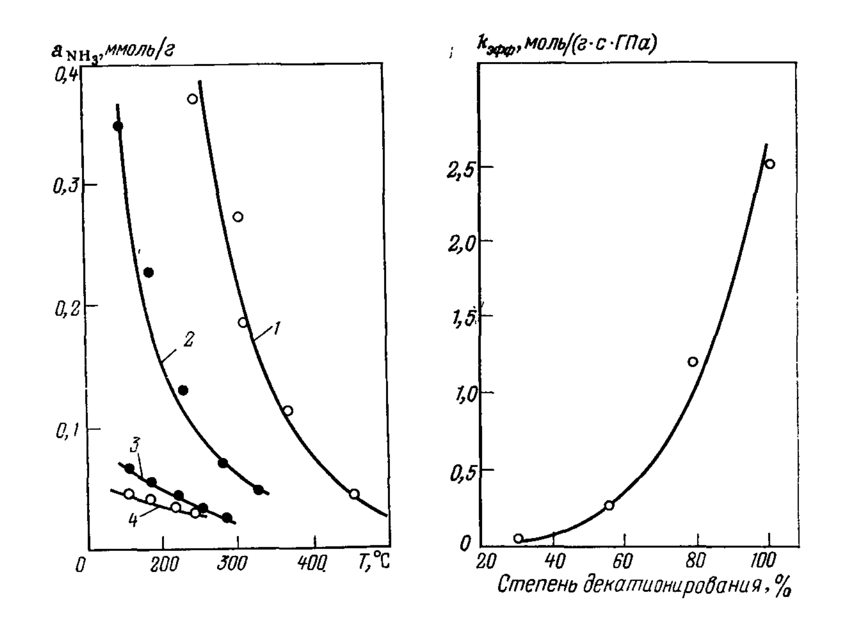



*Рис. 2.1.* Зависимость количества адсорбированного аммиака от температуры: *1* — цеолит HY-98; *2* — аморфный алюмосиликат; *3* — цеолит NaY; *4* — силикагель.

*Рис. 2.2.* Зависимость эффективной константы скорости реакции крекинга кумола от степени декатионирования цеолита Y.

лентные катионы появляются в полости, вытесняя оттуда катионы натрия [26].

Следует заметить, что миграция катионов наиболее характерна для цеолитов, содержащих заметные количества остаточного натрия; дополнительное декатионирование заметно стабилизирует активность образцов.

Влияние природы обменного катиона на активность цеолитов было одной из первых закономерностей, установленных при изучении их каталитического действия. На основании результатов очень большого числа экспериментов была выявлена довольно четкая закономерность в изменении каталитической активности цеолитов в зависимости от природы обменных катионов [11]: $H^+ > РЗЭ^{3+} >$ катионы группы IIA > катионы группы IA. Этот ряд соответствует изменению поляризующего действия обменных катионов.

Такая корреляция, разумеется, не выявляет механизма влияния обменных катионов на активность, но позволяет выдвинуть целый ряд гипотез. Укажем на три из них, на наш взгляд, наиболее конструктивные.

1. Обменные катионы благодаря высоким напряженностям электростатических полей, создаваемых ими в полостях, способны вызвать гетеролитический разрыв связи С—Н, т. е. образование карбениевого иона [27]. В рамках этой гипотезы, полу-

*Таблица 2.1. Каталитические превращения углеводородов на цеолитах*

| Реакция | Катализатор | Основные особенности процесса |
|---|---|---|
| Крекинг парафинов | Катионные и декатионированные формы цеолитов X и Y, H-морденит, ZSM-5, ZSM-11 | Большие отношения парафины/олефины в продуктах реакции; более высокая скорость крекинга *н*-алканов, чем изоалканов |
| алкилбензолов | Катионные и декатионированные формы цеолитов X и Y | Большие отношения парафины/олефины в продуктах реакции |
| газойля | Катион-декатионированные формы цеолитов типа X и Y | Большие отношения парафины/олефины в продуктах реакции; более высокая, чем на аморфных алюмосиликатах, селективность по бензину и сниженные выходы газа и кокса |
| Диспропорционирование парафинов, димеризация олефинов и диенов | Катионные и декатионированные формы цеолитов типа A, X, Y и морденита | На других оксидных катализаторах реакции не протекают |
| Изомеризация олефинов | Декатионированные и катионные (в том числе и щелочные) формы цеолитов X и Y | Существенно более высокая активность цеолитов, чем других оксидных катализаторов |
| парафинов | Декатионированная форма морденита | На других оксидных катализаторах реакция протекает только при наличии благородного металла |
| алкилбензолов | Катион-декатионированные и декатионированные формы цеолитов типа Y и морденита | Реакция сопровождается значительным диспропорционированием |
| Алкилирование парафинов олефинами | Катион-декатионированные формы цеолитов X и Y | Состав продуктов аналогичен таковому при использовании в качестве катализаторов сильных кислот типа $H_2SO_4$ или $HF—BF_3$ |
| ароматических углеводородов олефинами и спиртами | Катионные, катион-декатионированные и декатионированные формы цеолитов X, Y и морденита | Существенно более высокая активность цеолитов, чем аморфных алюмосиликатных катализаторов |



чившей в литературе название «электростатической модели», связь активности с природой обменного катиона представляется совершенно ясной. Однако эта модель не в состоянии объяснить наличие каталитической активности у декатионированных цеолитов.

2. Электростатическое поле катионов воздействует не на молекулу субстрата, а на молекулу остаточной воды, подвергая ее гидролитической диссоциации, имеющей своим результатом возникновение кислотных OH-групп. Эта гипотеза, следовательно, связывает влияние обменных катионов с генезисом кислотных центров [13, 14].

3. Катионы оказывают поляризующее действие на OH-группы цеолитов, усиливая их кислотную функцию, и тем самым увеличивают активность в карбоний-ионных реакциях [28].

Активность цеолитов существенным образом зависит от соотношения $SiO_2/Al_2O_3$ в цеолитном каркасе. Изменять соотношение этих оксидов в цеолите можно двумя принципиально отличными путями:

прямым синтезом путем кристаллизации из растворов с разным соотношением компонентов, образующих каркас цеолита;

методом деалюминирования — обработкой цеолита минеральными или органическими кислотами или комплексообразователями (ацетилацетон, этилендиаминтетрауксусная кислота и др.), приводящей к удалению части Al из каркаса.

Первый способ позволяет варьировать соотношение $SiO_2/Al_2O_3$ лишь в пределах одной кристаллографической модификации, поэтому его возможности весьма ограничены. Метод деалюминирования дает возможность в ряде случаев изменить это соотношение (без существенной потери кристалличности образца) во много раз [29].

Деалюминирование цеолитов вызывает заметные изменения в их свойствах. Во-первых, изменяется соотношение обменных катионов в доступных и недоступных для молекул реагирующих веществ местах структуры. Об этом свидетельствуют рентгеноструктурные данные [1, с. 107] и результаты газохроматографических определений удерживаемых объемов [5, с. 63]. Во-вторых, изменяется как общее содержание кислотных центров на поверхности цеолитов, так и их распределение по силе. Это хорошо видно из рис. 2.3 [5, с. 40], где приведена зависимость энергии активации десорбции аммиака с этих центров, характеризующей их кислотную силу, от количества аммиака на поверхности, соответствующего концентрации кислотных центров.

Каталитическая активность, как правило, возрастает при увеличении соотношения $SiO_2/Al_2O_3$. Так, при крекинге кумола на Ca-формах цеолита были получены следующие результаты [31]:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SiO_2/Al_2O_3$ | 3,4 | 4,6 | 5,1 |
| Степень обмена, % | 93 | 95 | 95 |
| Активность, усл. ед | 1 | 25 | 50 |

Следует заметить, однако, что при значительном деалюминировании может произойти частичное разрушение цеолитной решетки, тогда на кривой зависимости активности от $SiO_2/Al_2O_3$ может появиться максимум [5, с. 20].

Повышение каталитической активности при «разрежении» атомов Al в цеолитной решетке связывают, с одной стороны, с повышением термической стабильности структурных OH-групп, определяющих кислотность образца, и, с другой — с увеличением силы кислотных центров [17, с. 32—34].

При очень низком содержании атомов Al в цеолитной решетке происходит качественное изменение поверхности — она приобретает необычное свойство преимущественной адсорбции аполярных молекул. Таким свойством обладают сверхвысококремнистые цеолиты типа ZSM [4]. В этих цеолитах главным элементом поверхности являются силоксановые группы Si—O—Si и практически отсутствуют центры, способные к специфическому взаимодействию с адсорбатом. Эти группы удерживают адсорбированные молекулы, главным образом, за счет дисперсионных сил.

Важным свойством цеолитов типа ZSM является их уникальная способность катализировать превращение кислородсодержащих органических соединений (метанол, эфиры и др.) в смесь углеводородов. В настоящее время эти катализаторы считаются наиболее перспективными в нефтехимии при решении принципиально важной задачи получения моторных топлив и ценных алкилароматических углеводородов, в частности, ксилолов, из сырья нефтяного происхождения [4].

Таким образом, варьирование соотношения $SiO_2/Al_2O_3$ позволяет регулировать адсорбционные и каталитические свойства цеолитов. Удивительная способность цеолитной структуры сохранять свою кристалличность даже при практически полном извлечении из нее Al делает метод деалюминирования наиболее эффективным способом модифицирования цеолитов.

Селективность цеолитных катализаторов определяется в первую очередь их структурой. Вполне очевидно, что именно размеры цеолитных пор определяют возможность или невозможность превращения данной молекулы внутри этих пор или полостей. Уже в одной из первых работ по цеолитному катализу [35] была ярко продемонстрирована способность цеолитов «отсеивать» реагирующие молекулы по их геометрии. Исследуя крекинг *н*-гексана и 3-метилпентана, авторы нашли, что наиболее реакционноспособный в условиях кислотного катализа *изо*-гексан на цеолите CaA практически не крекируется и в продуктах превращения нет разветвленных изомеров.

Молекулярно-ситовое действие цеолитов позволило реализовать целый ряд интересных процессов по селективному превращению одних веществ в смеси с другими. Так, этот эффект был остроумно использован при создании катализатора глубокой очистки пропилена от примесей этилена [36]. На нем же осно-



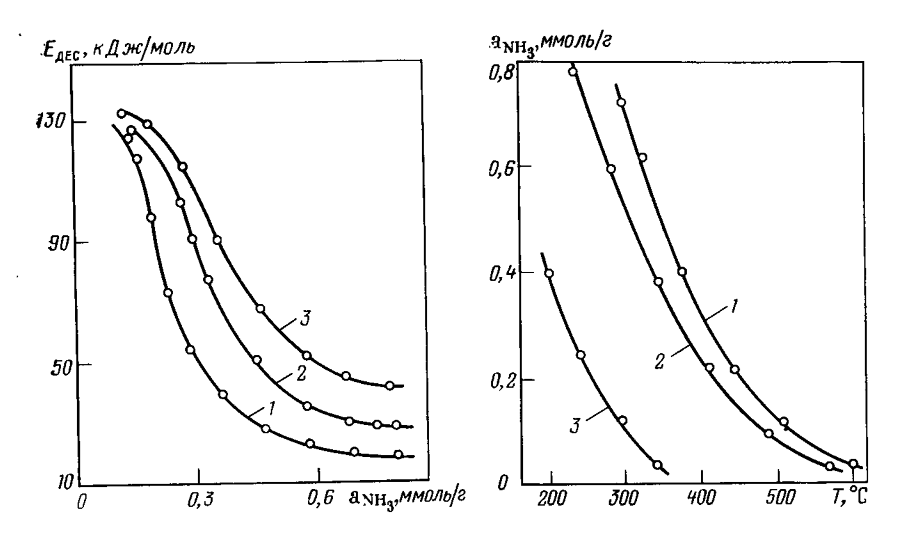



*Рис. 2.3.* Зависимость энергии активации десорбции аммиака от его концентрации на поверхности цеолитов с разным соотношением $SiO_2/Al_2O_3$:
1 — 10,9; 2 — 6,5; 3 — 5,5.

*Рис. 2.4.* Зависимость количества хемосорбированного аммиака от температуры цеолита CaHY при различной обработке:
1 — 550 °C; 2 ч, воздух; 2 — 550 °C, 30 ч, воздух; 3 — 650 °C, 6 ч, пар.

ван способ селективного окисления линейных углеводородов в смесях с их разветвленными изомерами [37]. Промышленный процесс селективного гидрокрекинга *н*-алканов в смесях с изоалканами, нафтенами и ароматическими углеводородами — процесс селектоформинга, также основан на молекулярно-ситовом действии цеолитов.

С малыми, близкими к молекулярным, размерами полостей и каналов цеолитов связан еще один важный эффект. Он заключается в резком повышении адсорбционного потенциала в тонких порах и проявляется в значительном увеличении способности этих пор удерживать сорбированные вещества. Особое значение этот эффект имеет при повышенных температурах, при которых обычно протекают каталитические реакции. Ниже сопоставлены значения констант адсорбционного равновесия $K_a$, найденные для кумола при температурах катализа выше 400 °C [31, с. 414]:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Катализатор . . . . . . | LaY | CaY | HY | АСК* |
| $K_a \cdot 10^3$, ГПа$^{-1}$ . . . . . . | 33 | 35 | 22 | 1 |

* АСК — аморфный алюмосиликат.

Увеличение адсорбционного потенциала в цеолитных порах является одной из причин более высокой каталитической активности кристаллических алюмосиликатов. Она объясняется способностью катализатора удерживать внутри пор молекулы

субстрата, что неизбежно влечет за собой рост скорости химической реакции.

Второе следствие этого эффекта связано с особенностями механизма превращения органических веществ, включающего обычно много элементарных стадий. Повышение концентрации реагирующих веществ в порах катализатора сказывается, прежде всего, на скорости стадий, имеющих второй кинетический порядок. Именно поэтому условия протекания каталитических реакций в цеолитных порах благоприятствуют таким процессам, как перераспределение водорода, диспропорционирование алкилбензолов, олигомеризация олефинов. Отсюда, в частности, — высокие выходы предельных продуктов при крекинге углеводородов на цеолитных катализаторах.

С другой стороны, при очень сильном сужении каналов цеолитов, когда реагирующие молекулы, находящиеся в этих каналах, образуют своеобразную «одномерную» фазу, т. е. ориентируются в цепочечные ансамбли, бимолекулярные стадии резко затормаживаются. Именно по этой причине канальная система пор цеолитов типа ZSM препятствует протеканию процесса перераспределения водорода в продуктах крекинга углеводородов, которое имеет своим результатом образование кокса и предельных продуктов [38].

Существенное влияние на активность и селективность оказывают условия предварительной термообработки цеолитов. Конечный результат зависит от совместного действия многих факторов: удаления гидратной воды, разложения ионов $NH_4^+$, гидролиза поливалентных катионов, миграции катионов, удаления структурных OH-групп и др., часто перекрывающихся при увеличении температуры термообработки. Для каждого цеолита существует оптимальный температурный интервал предварительной обработки, в котором активность катализатора максимальна.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, термообработка влияет, прежде всего, на кислотные свойства. На рис. 2.4 приведены данные, характеризующие изменение кислотности цеолитов в результате такой обработки [5, с. 46]. Как видно, глубокие изменения свойств цеолитов вызывает совместное воздействие высокой температуры и водяного пара — термопаровая обработка. Она приводит к перестройке цеолитного каркаса и переходу части тетраэдрического Al в обменное состояние [39], где алюминий играет роль компенсирующего катиона. При этом увеличивается соотношение $SiO_2/Al_2O_3$ в каркасе, важным следствием чего является повышение прочности кристаллической решетки [40]. Недавно способ термопарового воздействия был использован для получения «ультрастабильного» цеолита [41], отличающегося повышенной термоустойчивостью.

Термообработка и термопаровая обработка резко изменяют каталитическую активность цеолитов.



Ниже приведены данные об эффективной константе скорости крекинга кумола, $K \cdot 10^3$, моль/(г·с·ГПа):

| | NaHY | CaHY |
|---|---|---|
| Термообработка в течение 2 ч | 495 | 510 |
| 30 ч | 198 | 349 |
| Термопаровая обработка в течение 6 ч | 48 | 156 |

Каталитическая активность цеолитов как катализаторов кислотного типа оказывается весьма чувствительной к действию оснований — аммиака, пиридина, хинолина и др. Подавление активности здесь очевидно связано с тем, что перечисленные соединения по основности намного превосходят реагирующие вещества — углеводороды, поэтому перенос протона, являющийся необходимой стадией кислотно-основного катализа, в их присутствии не протекает.

Активирующее действие на цеолиты оказывают вещества, усиливающие кислотную функцию цеолитной поверхности — вода, $CO_2$, $SO_2$, HCl, алкилгалогениды и др. Наиболее изученным активатором является вода. Как показывают данные ИК-спектроскопии, адсорбция воды на цеолитах приводит к усилению протонной кислотности [9]. Естественно, что при этом возрастает активность цеолитов в процессах, где лимитирующей стадией является перенос протона. Аналогично действуют и другие водородсодержащие вещества. Что касается действия $CO_2$ и $SO_2$, то активирующий эффект проявляется лишь в присутствии воды [42], т. е. в той или иной степени обусловлен увеличением протонной кислотности.

Проведенный выше анализ показывает, что каталитическую активность цеолитов обычно связывают с их кислотностью, которая зависит от химического состава цеолитов, структуры, наличия ядов или активаторов; при этом обменным катионам принадлежит определяющая роль как в генезисе кислотных центров, так и в регулировании их силы. Такой взгляд на природу цеолитного катализа в реакциях кислотно-основного типа получил наибольшее распространение. Следует, однако, отметить, что существуют и другие представления о механизме каталитического действия алюмосиликатных систем. В частности, высказывались идеи о координационном характере этого действия, связывающие каталитически активные центры с определенной структурой координационных полиэдров [43].

### 2.4.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

К реакциям окислительно-восстановительного типа относят процессы одноэлектронного переноса, приводящие к возникновению адсорбированных катион- и анион-радикалов, а также многочисленные реакции с участием молекулярного водорода и кислорода, такие, как гидрирование — дегидрирование, дегидроциклизация, окисление органических соединений, окисление

CO и $H_2S$ и др. Здесь мы рассмотрим лишь вторую группу собственно каталитических реакций, отсылая читателей, интересующихся первой, к обзорам [44, 45].

К реакциям с участием молекулярного водорода относятся такие важнейшие нефтехимические процессы, как гидрокрекинг, риформинг, гидроочистка, дегидрогенизация, синтез Фишера — Тропша, и многие другие. Эти процессы обычно осуществляют в присутствии металлов на носителе. Металл является основным активным началом катализатора, поскольку именно на нем происходит активация молекулярного $H_2$.

Использование цеолитов в качестве носителей металлических катализаторов имеет целый ряд специфических особенностей по сравнению с применением других более крупнопористых носителей. Эти особенности проявляются практически на всех этапах «биографии» катализатора: его получения, активации и эксплуатации [46].

Активный компонент — переходный металл — вводят в цеолит либо в ионной форме при обмене или пропитке, либо в виде летучего соединения (например, карбонила), либо путем соосаждения в процессе кристаллизации цеолита. Очевидно, что диаметр каналов цеолита накладывает довольно жесткие ограничения на размер ионов или молекул, в состав которых входит активный компонент.

Далее очень важной является стадия восстановления металла. Естественно, что эффективность катализатора зависит от дисперсности активного компонента в нем. При высокотемпературном восстановлении водородом, CO и другими агентами образующиеся атомы металла, однако, обычно мигрируют на поверхность частиц носителя и агрегируют в крупные частицы, тем самым резко уменьшая дисперсность. Размер частиц металла на внешней поверхности кристаллов цеолитов может достигать нескольких десятков нанометров [46, с. 162—163]. Однако в порах цеолитов, варьируя условия восстановления, можно добиться того, что размер частиц металла не будет превышать размеров полостей, т. е. 1—1,2 нм. В цеолитах металлический компонент в основном представлен небольшими кластерами, включающими несколько десятков атомов и локализованными внутри кристалла цеолита [47—49].

В табл. 2.2 приведена краткая сводка основных реакций, осуществляемых на металлцеолитных контактах, составленная по данным обзоров [46, 50].

При рассмотрении окислительно-восстановительных процессов на цеолитах необходимо отметить их способность катализировать гидрирование и дегидрирование органических соединений в отсутствие восстановленного металла. Такой способностью обладают катионные и декатионированные формы цеолитов типа A, X, Y и морденита, ведущих гидрирование углеводородов, карбонильных соединений и оксидов, а также дегидрирование цикланов и спиртов [25]. Наличие гидрогени-



*Таблица 2.2. Каталитические реакции на металлцеолитных контактах*

| Реакция | Катализатор | Основные особенности процесса |
|---|---|---|
| Гидрирование ароматических углеводородов | Pd-цеолиты типа A, X и Y | Существенная зависимость скорости реакции от кислотности носителя; бóльшая селективность, чем на других катализаторах |
| олефинов | Pt-, Pd-, Ni-цеолиты типа A, X, Y и морденита | Возможность селективного гидрирования отдельных углеводородов в смесях |
| Восстановление кислородсодержащих соединений | Pd-, Pt-, Ni-цеолиты типа A, X и Y | — |
| Дегидроциклизация парафинов | Цеолиты типа A, X и Y с металлами VIII группы | Высокие выходы ароматических углеводородов |
| Дегидрирование парафинов и циклопарафинов | Pt-, Ni-цеолиты типа A, X, Y и морденита | Отсутствие в продуктах ароматических углеводородов |

зационной функции у цеолитов, не содержащих металл, может быть связано с тем, что в этих системах реакция протекает по ионному механизму, а не по радикальному.

Окисление органических веществ кислородом составляет заметную долю в процессах нефтехимического синтеза. В реакциях окисления на цеолитах принимает участие либо хемосорбированный в виде активных частиц (например, $O_2^-$) кислород, либо внерешеточный мостиковый кислород, связывающий два атома переходного металла во фрагменте M—O—M в полостях цеолита [51].

Участие активных дикислородных частиц типа $O_2^-$ в окислении, очевидно, имеет место при проведении реакции на цеолитах без переходных элементов. Примером может служить газофазное окисление алканов на цеолите NaX [52] и жидкофазное окисление олефинов на Na- и Ca-формах цеолита [53].

Введение в цеолит переходного металла на несколько порядков увеличивает активность катализатора в окислении. Этот результат связан с тем, что участие решеточного кислорода цеолитного каркаса вследствие его низкой подвижности в цеолитах [54—56] крайне маловероятно. В мостиковых же фрагментах атом O так же подвижен, как и в оксидах переходных металлов. Этот вывод подтверждается тем фактом [51], что цеолиты, содержащие только изолированные ионы переходных металлов, являются типичными катализаторами кислотного типа и проявляют низкую окислительную способность.

Из практически важных реакций окисления, исследованных на цеолитах с переходными металлами, следует упомянуть

окисление CO, метана, этилена, пропилена и сероводорода [57].

Таким образом, окислительно-восстановительная функция в большей или меньшей степени свойственна всем катионным формам цеолитов. Во многих случаях окислительные и кислотные центры присутствуют на поверхности катализатора одновременно. По этой причине в последние годы в литературе часто дискутируется вопрос об участии окислительных центров в типичных реакциях кислотно-основного типа, и наоборот, о включении центров, характерных для кислотно-основного катализа, в окислительные процессы.

### 2.4.3. БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Важнейшим процессом бифункционального катализа является гидроизомеризация алканов нормального строения с целью получения изомеризованных продуктов — высокооктановых добавок к моторным топливам.

Бифункциональные катализаторы представляют собой металл (обычно металл VIII группы), нанесенный на кислотный носитель. Обсудим те особенности, которые вносит одновременное присутствие на цеолите и металла, обладающего дегидрирующей функцией, и кислотных центров, ведущих реакцию изомеризации углеводородного скелета.

Схема превращения парафинов на таких катализаторах представляется последовательностью стадий [58]: дегидрирование алкана на металле⟶миграция олефина на кислотные центры носителя⟶изомеризация олефина на этих центрах⟶обратная миграция на металл⟶гидрирование олефина до изоалкана.

В работе [59] обсуждена и другая схема бифункционального катализа, согласно которой сначала протекает крекинг исходной молекулы парафина на кислотном компоненте и ее изомеризация, а затем гидрирование на металле.

О гидроизомеризующей способности декатионированного цеолита с Pt в качестве гидрирующего компонента впервые было сообщено в работе [60], авторы которой исследовали изомеризацию *н*-гексана. Отмечалась высокая стойкость PdHY и PtHY к действию небольших количеств серы в сырье, которая связывалась с высокой дисперсностью металла, введенного с помощью ионного обмена [60—62]. Позже была показана возможность изомеризации смеси углеводородов $C_5$—$C_6$ на PdHY [63] и PtHY [64].

В последние годы возникла потребность в проведении работ по изомеризации смесей углеводородов $C_5$—$C_6$ и выше, входящих в состав бензинов. Поиски целесообразного решения этой проблемы проводятся в двух направлениях: создания активного, стабильного и селективного катализатора и разработки методов выделения *н*-парафинов для возвращения непрореагировавшей части сырья в зону изомеризации, что в итоге приводит



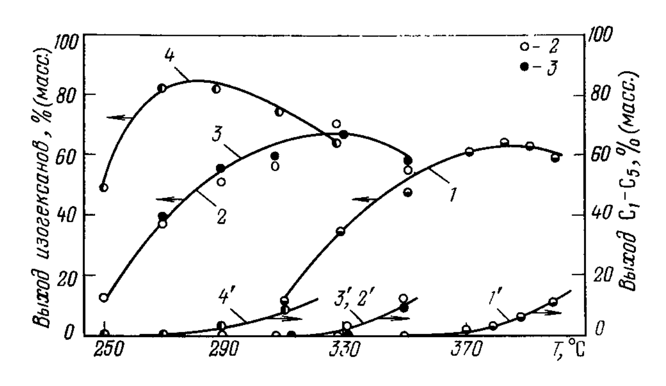



*Рис. 2.5.* Зависимость выходов продуктов реакций изомеризации (*1—4*) и крекинга (*1'—4'*) от температуры на Pt-цеолитном катализаторе с различным соотношением $SiO_2/Al_2O_3$:

*1, 1'* — 3,8; *2, 2'* — 4,8; *3, 3'* — 5,2; *4, 4'* — 8,5.

к повышению октанового числа и степени использования сырья [65].

Важные результаты получены о влиянии отношения $SiO_2/Al_2O_3$ в цеолите одного структурного типа [66—68] на активность. На рис. 2.5 приведены данные [68], показывающие зависимость активности Pt-цеолитного катализатора в изомеризации от этого соотношения. Здесь такое влияние четко прослеживается в отношении не только активности, но и селективности: протекание побочной реакции крекинга заметно снижается. Наибольшую активность в реакции показывает деалюминированный цеолит *4* с отношением $SiO_2/Al_2O_3$ около 8,5.

Для селективного протекания процесса изомеризации существует оптимальное соотношение дегидрирующей и кислотной функции контакта. Оно обычно достигается при нанесении активного компонента в процессе приготовления катализатора. Так, в работе [69] было показано, что при нанесении дегидрирующего компонента — Pt — в виде тетрааммиаката в цеолит и последующем восстановлении водородом наблюдается резкое изменение кислотности (рис. 2.6).

О влиянии кислотной функции цеолита на процессы гидроизомеризации *н*-парафинов свидетельствуют также данные работ [70—72] о влиянии остаточного натрия в цеолитах на активность. Уменьшение содержания щелочного металла от 0,27 до 0,02% (масс.) снижает на 50°C температуру, необходимую для достижения 30%-ной конверсии [70]. Кроме того, в продуктах переработки наблюдается изменение распределения изомеров пентана и гексана; одновременно подавляются процессы гидрокрекинга [71].

Бифункциональные каталитические системы на основе цеолитов нашли промышленное применение в изомеризации *н*-парафинов. Для приготовления катализатора используют цеолит

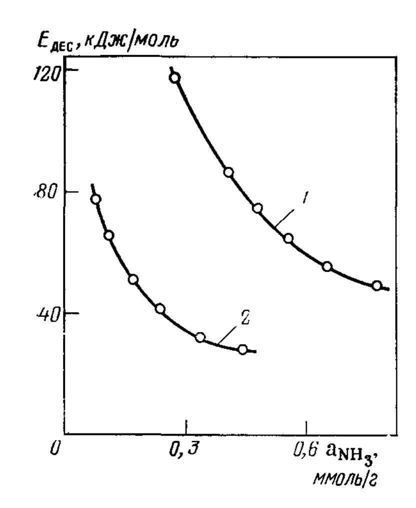



*Рис. 2.6.* Зависимость энергии активации десорбции аммиака от его концентрации на поверхности цеолита CaHY:
*1* — до нанесения Pt; *2* — после нанесения Pt и восстановления.

с высокой кислотностью, в котором тонко диспергирован благородный металл [73].

В связи с рассмотрением механизма реакции целесообразно обратить внимание на данные работы [74], где исследовано влияние парциального давления водорода на изомеризацию *н*-пентана на Н-мордените в отсутствие благородного металла. Авторы показали, что скорость реакции на Н-мордените обратно пропорциональна парциальному давлению $H_2$. Этот эффект учитывает следующая схема процесса:

$$н\text{-}C_5H_{12} + HM \rightleftarrows н\text{-}C_5H_{11}M + H_2 \quad (1)$$

$$н\text{-}C_5H_{11}M \rightleftarrows изо\text{-}C_5H_{11}M \quad (2)$$

$$изо\text{-}C_5H_{11}M + H_2 \rightleftarrows изо\text{-}C_5H_{12} + HM \quad (3)$$

где $н$-$C_5H_{11}M$ и *изо*-$C_5H_{11}M$ — карбениевые ионы, связанные с активными центрами цеолита.

Увеличение парциального давления водорода, по мнению авторов, приводит к сдвигу равновесия реакции (1) влево, поэтому скорость процесса снижается. В данном случае Н-форма морденита проявляет высокую кислотность, аналогичную кислотности «сверхкислот» Ола [75]. Падение активности цеолита при дальнейшем увеличении парциального давления водорода связано, по нашему мнению, с дегидроксилированием поверхности и уменьшением кислотности катализатора.

## 2.5. ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Высокая активность и тонкопористая структура цеолитов создают известные трудности, связанные с замедлением процессов регенерации, массо- и теплообмена, с уменьшением скорости самой каталитической реакции [76]. Этих недостатков в известной мере лишены цеолитсодержащие катализаторы (ЦСК), в которых частицы каталитически активного компонента (цеолита) диспергированы в матрице с развитой системой пор.

ЦСК обычно содержат относительно небольшие количества цеолита 2—20% (масс.) [76—79]. Матрицей могут служить аморфные алюмосиликаты, природные глины, а также различные оксиды [80].

Катализ на ЦСК имеет целый ряд особенностей. Во-первых, здесь четко проявляется стабилизирующая роль матрицы — увеличивается стабильность кристаллической фазы цеолита. В процессе синтеза ЦСК гидрогель алюмосиликата, наиболее часто используемый в качестве матрицы, обволакивая кристаллы цеолита, снимает тепловую нагрузку с кристаллов и предохраняет их от разрушения при высокотемпературной обработке.

Во-вторых, аморфная матрица со значительно более крупными, чем у цеолита, порами обеспечивает транспорт реагирующих веществ к диспергированным в ней частицам активной фазы. Наконец, в ЦСК оба компонента — цеолит и аморфный алюмосиликат — являются ионообменниками. Это создает определенные предпосылки для межфазных переходов обменных катионов, приводящих к изменению кислотных и каталитических свойств ЦСК.

Для двухфазных цеолитсодержащих систем весьма важным является соотношение концентрации катионов в аморфной и кристаллической фазах. Поэтому для направленного синтеза ЦСК важно знать закономерности ионного обмена в чистом компоненте и аморфной матрице, а также в ЦСК. Такие исследования были проведены в работах [81—84]; они позволили установить, что цеолит в составе ЦСК подвергается более глубокому ионному обмену по сравнению с индивидуальными кристаллами цеолита, т. е. аморфная матрица усиливает ионный обмен в цеолитном компоненте ЦСК. У цеолита сродство к ка-

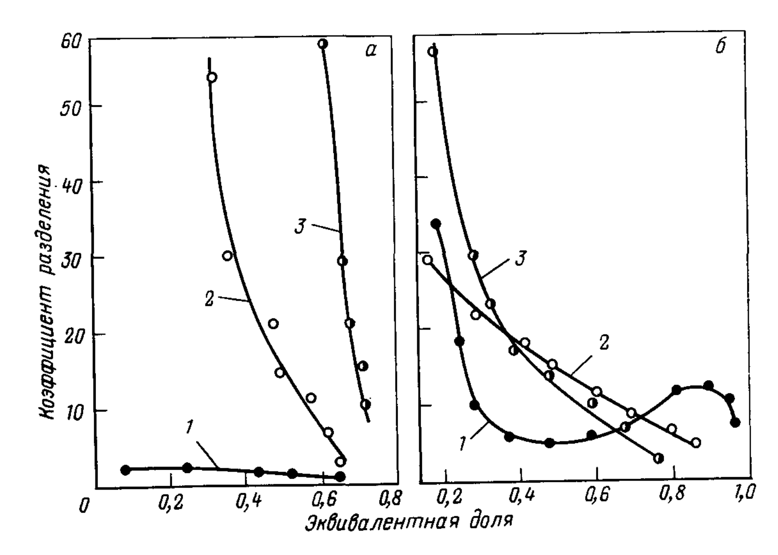



*Рис. 2.7.* Зависимость коэффициента разделения от эквивалентной доли катионов аммония (*1*), кальция (*2*) и лантана (*3*) в цеолите (*а*) и в аморфном алюмосиликате (*б*).

тионам $La^{3+}$, $Ce^{3+}$, $Ca^{2+}$ существенно выше, чем у аморфного алюмосиликата. Это видно из приведенных на рис. 2.7 значений коэффициентов разделения. Анализ данных по ионному обмену показывает на принципиальную возможность получения цеолитсодержащих систем с различным соотношением катионных и декатионированных участков и проверки влияния этого соотношения на активность в различных реакциях.

Впервые переход обменных катионов между кристаллической и аморфной фазами в составе ЦСК был отмечен для катионов $Na^+$ в работах [80, 85, 86]. В них показано, что при термопаровой обработке катионы щелочных металлов необратимо переходят из цеолита в матрицу. Благодаря этому эффекту при получении ЦСК можно использовать цеолиты с высоким остаточным содержанием натрия. Это весьма существенно, поскольку получить цеолиты с малым остаточным содержанием натрия очень трудно. В то же время для создания термопароустойчивых катализаторов необходимо глубокое удаление натрия.

Детальное исследование межфазных переходов в ЦСК проведено в работах [5, 87—89] методом локального рентгеноспектрального анализа. Этот метод позволяет провести раздельное определение химического состава каждого из компонентов ЦСК.

**Катионы $Na^+$.** Образцы ЦСК приготовили методом смешения. Первый образец содержал 20% цеолита NaY и 80% декатионированного алюмосиликата. Уже при высушивании образца при 120 °С наблюдалась интенсивная миграция натрия в матрицу. Термообработка этого катализатора при 550 °С в течение 6 ч практически не изменила картины; соотношение концентраций $Na^+$ становится 1,5 : 1 вместо 30 : 1 для исходного состояния. После термопаровой обработки (100%-ный пар при 650 °С, 9 ч) содержание натрия в обеих фазах становится одинаковым.

Второй образец содержал декатионированный цеолит и натриевую форму алюмосиликата; направление миграции катионов изменилось на обратное, но конечный результат тот же, что и для первого образца. Следовательно, при предельных соотношениях концентраций в цеолите и в матрице обнаруживается тенденция к равномерному распределению натрия между фазами.

**Катионы $Ca^{2+}$.** Два кальций-декатионированных образца со степенью обмена 30 и 60% смешали с декатионированным алюмосиликатом. Результаты по катионному обмену для этих образцов существенно различались. В первом случае даже при длительной термопаровой обработке катионы $Ca^{2+}$ не мигрировали в матрицу; во втором наблюдался заметный переход кальция в аморфную фазу. Однако содержание кальция в цеолитной фазе осталось более высоким, чем в случае $Na^+$. Преимущественная локализация $Ca^{2+}$ в кристаллической фазе является одним из факторов, обеспечивающих высокую стабильность ЦСК в кальций-декатионированной форме.

**Катионы $La^{3+}$.** Лантан-декатионированные цеолиты с разной степенью обмена (30, 70 и 90%) смешали с декатионированным алюмосиликатом и подвергли термической, а затем и термопаровой обработке. При 30%-ном обмене катионы $La^{3+}$ жестко фиксированы в цеолите; так же как катионы $Ca^{2+}$ они ни при каких обработках не переходят в матрицу. При 70%-ном обмене наблюдается незначительный переход лантана в матрицу после термопаровой обработки, а при 90%-ном обмене он довольно значителен. Таким образом, лантан еще прочнее, чем кальций, связан с кристаллической фазой.

**Катионы $Ce^{3+}$.** Было показано, что по селективности распределения между фазами $Ce^{3+}$ вполне аналогичен лантану. Однако они по-разному влияют на стабильность кристаллической структуры катализатора и его активность.



ЦСК с катионами $Ce^{3+}$ после термопаровой обработки, и особенно после окислительной регенерации, резко теряют каталитическую активность, а кристаллическая структура при этом заметно разрушается. Интересно поведение катионов с переменной валентностью в ЦСК в связи с необходимостью высокотемпературной паровой активации и периодической окислительной регенерации катализатора, а также в связи с контролем за сохранением активности и селективности этих контактов. В [90] показано, что при окислительной регенерации происходит окисление $Ce^{3+}$ с образованием полиядерных кислородных кластеров $Ce^{4+}$—O—$Ce^{4+}$ [91], включающих мостичный некаркасный кислород, обладающий высокой подвижностью и реакционной способностью. Установлено [90], что такое окисление начинается уже при высушивании образцов на воздухе и, по-видимому, характерно для цеолитов с катионами переменной валентности. Найдено, что окисление катионов $Ce^{3+}$ в ЦСК является обратимым процессом, однако многократное использование жестких условий обработки водородом приводит, вероятно, к дегидроксилированию поверхности и необратимому снижению активности ЦСК. Авторы показали, что высокая стабильня активность ЦСК наблюдается, если они содержат катионы церия и лантана одновременно, причем наилучшим соотношением двух этих катионов в образце является примерно равное их количество. В этом случае высокая активность сочетается с достаточной стабильностью образца.

Для повышения эффективности использования цеолита в составе ЦСК необходимо детально изучить кинетические закономерности протекания реакции при широком варьировании различных параметров. Наиболее интересными из них являются зависимости активности ЦСК в реакциях углеводородов от радиуса пор матрицы и от содержания кристаллической фазы в широком интервале температур [92, 93]. Катализаторы, приготовленные на основе широкопористой матрицы в крекинге *н*-гексана, оказались в 2—3 раза активнее. Константы скорости крекинга на исходных широко- и узкопористом алюмосиликате различались еще резче — в 5 раз. Радиус пор аморфной матрицы, как отмечено в [94], влияет на порядок реакции в крекинге легкого газойля. Активность ЦСК зависит не просто от наличия широких пор, а и от соотношения радиусов крупных и мелких пор [95]. Производительность катализатора при изменении отношения крупных пор к мелким проходит через максимум, положение которого зависит от размера зерна катализатора и радиуса крупных пор.

Интересные данные получены в работе [96] по изучению зависимости активности ЦСК в реакциях углеводородов от содержания кристаллической фазы. Было показано, что для чистого Ca HY-цеолита и цеолитсодержащего катализатора с 54% цеолита в интервале температур 315—360 °С реакция крекинга кумола протекает по нулевому порядку. Увеличение температуры реакции (выше 425 °С) и содержания аморфной фазы приводит к переходу реакции в область первого порядка. Этот переход авторы объясняют различными значениями адсорбционных коэффициентов кумола на цеолите и аморфном алюмосиликате и резким уменьшением их на цеолите и ЦСК с ростом температуры. Из кинетических данных были оценены адсорбционные коэффициенты кумола для цеолита CaHY и ЦСК; при 325 °С они составляют $52 \cdot 10^{-3}$ и $46 \cdot 10^{-3}$ $ГПа^{-1}$, а при 450 °С — $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ и $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ $ГПа^{-1}$ соответственно.

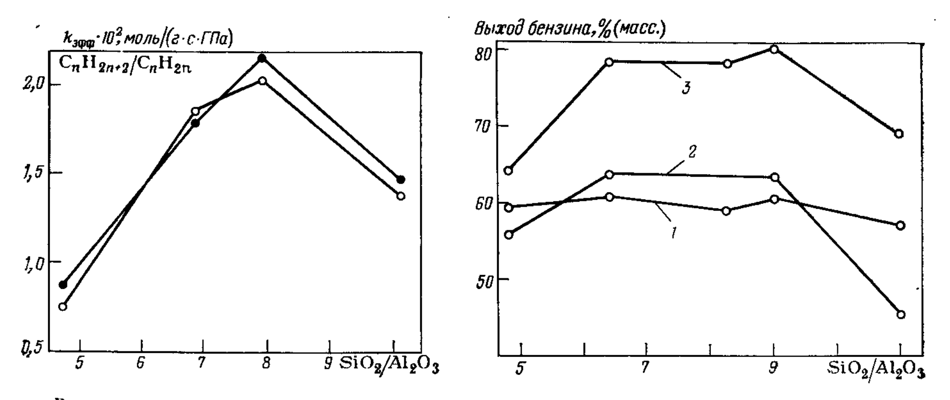



*Рис. 2.8.* Зависимость эффективной константы скорости (светлые точки) и соотношения парафины/олефины в продуктах при крекинге изооктана (темные точки) от отношения $SiO_2/Al_2O_3$ в цеолитном компоненте.

*Рис. 2.9.* Зависимость выхода бензина при крекинге газойля от соотношения $SiO_2/Al_2O_3$ и условий обработки контакта:

*1* — термообработка; *2* — термопаровая обработка, 12 ч; *3* — термопаровая обработка, 9 ч.

Таким образом, при использовании разных по фазовому составу ЦСК в одной и той же области температур могут наблюдаться реакции с разными кинетическими порядками.

Одним из серьезных недостатков цеолитных систем как катализаторов нефтепереработки является их высокая активность в отношении получения предельных углеводородов в газовой фазе. Возникает так называемая проблема «олефинового голода», связанная с потерей сырья для нефтехимии (например, реакции алкилирования).

Роль состава (отношения $SiO_2/Al_2O_3$) цеолита как регулирующего фактора активности ЦСК исследовалась в работах [5, 88, 97—99]. На рис. 2.8 представлена зависимость активности и селективности ЦСК, имеющих различное соотношение $SiO_2/Al_2O_3$ при крекинге изооктана [5]. На рис. 2.9 представлена зависимость выхода бензина при крекинге легкого газойля от этого соотношения. После термической обработки ЦСК с декатионированными цеолитами разного состава не обнаруживается различий в активности. Существенно изменяет картину обработка катализаторов водяным паром. Хотя в общей конверсии авторы [5] отмечают незначительные изменения, заметно растет выход бензина. Четко проявляются различия в стабильности катализаторов после их обработки водяным паром в течение 9 ч.

Увеличение общей конверсии и выхода бензина на парообработанных катализаторах авторы объясняют переходом катионов натрия из кристаллической фазы в аморфную, что подтверждено методом локального рентгеноспектрального анализа.



Подчеркивается большая роль ионообменных свойств матрицы в обеспечении высокой активности и стабильности ЦСК.

Указанные закономерности наблюдаются на ЦСК, в которых цеолитный компонент находится в декатионированной форме. Если же ЦСК содержит цеолит в катионной форме (поливалентные катионы, особенно РЗЭ-катионы) или в катион-декатионированной форме, то крекинг газойля на таких катализаторах практически не зависит от соотношения $SiO_2/Al_2O_3$ в каркасе цеолита. Активность таких катализаторов мало изменяется после термической или термопаровой обработки. Такую же закономерность обнаруживает ЦСК, содержащий «ультрастабильный» цеолит [5].

Обнаружена активность ЦСК в процессах нефтехимического синтеза, в частности, при алкилировании бензола этиленом [100] и пропиленом [101, 102].

Стабилизирующая роль поливалентных катионов в обеспечении устойчивости кристаллической структуры цеолитного компонента в условиях термических и термопаровых обработок отмечается многими исследователями. Кроме того, поливалентные катионы могут в ряде случаев снижать температуру регенерации катализаторов [103].

Таким образом, в крекинге газойля применение обычных декатионированных цеолитов в составе ЦСК дает больший выход бензина, чем использование катионных и катион-декатионированных форм. По селективности, т. е. по отношению выхода бензина к общей конверсии, катализаторы, содержащие цеолиты в различных ионообменных формах, различаются мало, хотя можно заметить тенденцию к снижению селективности при переходе от декатионированных образцов к катионным.

В заключение раздела остановимся кратко на ЦСК, в состав которых входят сверхвысококремнистые цеолиты типа ZSM. Введение этих цеолитов в состав ЦСК позволило существенно расширить сырьевую базу для получения высокооктановых бензинов, включив в нее такое нетрадиционное для нефтепереработки сырье, как кислородсодержащие органические соединения (метанол, ацетон и др.) и их смеси с сжиженным природным газом [4]. Большой практический интерес представляет также применение ЦСК с цеолитами ZSM в процессах ароматизации бензиновых фракций [104], ароматизации олефинов [105], каталитического риформинга [106], которые в присутствии этих катализаторов могут быть осуществлены без участия водорода и, что особенно важно, без введения благородных металлов в контакт.

Сведения, имеющиеся в литературе, пока не позволяют в полной мере оценить перспективы промышленного использования ЦСК с цеолитами типа ZSM, но несомненно, что эти катализаторы обладают высокой термо- и паростабильностью и кислотоустойчивостью. Требуется глубокое и всестороннее изучение их в самых разных аспектах.

В заключение укажем на некоторые наиболее актуальные, на наш взгляд, проблемы цеолитного катализа, которые требуют дальнейшей разработки.

1. Для кислотно-основного катализа следует ответить на вопрос, какие центры требуются для протекания той или иной каталитической реакции — с слабой, средней или с высокой кислотной силой. Решение этого вопроса позволит целенаправленно регулировать кислотные свойства поверхности цеолитных катализаторов для получения максимальных выходов целевого продукта.

2. Весьма далека от разрешения проблема участия обменных катионов в элементарных стадиях катализа на цеолитах. Это в равной степени относится как к кислотно-основным, так и к окислительно-восстановительным процессам.

3. В бифункциональном катализе важно установить зависимость активности и селективности металлцеолитных контактов от размеров частиц металла, а также выявить взаимное влияние металла и кислотного компонента в составе бифункциональных катализаторов.

4. Для цеолитсодержащих систем, являющихся основными катализаторами нефтепереработки и быстро внедряемых в нефтехимию, важно установить, как формируется бидисперсная текстура в процессе синтеза и какова роль рабочих и транспортных пор. Если иметь в виду, что при превращениях углеводородного сырья, особенно смесей углеводородов, конечный состав продуктов реакции определяется довольно сложным соотношением собственно химических и диффузионных процессов в тонких и крупных порах, то важность поставленных задач становится вполне очевидной.

5. Особенно важным в плане практического приложения представляется изучение механизма действия высококремнистых цеолитов в превращениях углеводородов и кислородсодержащих органических соединений, а также в синтезах на основе CO.

Можно надеяться, что привлечение новых экспериментальных методов, прежде всего физических методов исследования поверхности, поможет решению этих и многих других проблем цеолитного катализа.

## 2.6. ЛИТЕРАТУРА


1. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. Пер. с англ./Под ред. Х. М. Миначева. М., Мир, 1976. 552 с.
2. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Сб. статей/Под ред. Дж. А. Рабо. Пер. с англ./Под ред. Х. М. Миначева. М., Мир, 1980, т. 1. 489 с.; т. 2. 512 с.
3. **Миначев Х. М., Исаков Я. И.** Металлсодержащие цеолиты в катализе. М., Наука, 1976. 60 с.
4. **Пигузова Л. И.** Новые цеолитные катализаторы для получения высокооктанового бензина из метаиола. М., ЦНИИТНефтехим, 1978. 88 с.
5. **Топчиева К. В., Хо Ши Тхоанг.** Активиость и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М., Изд-во МГУ, 1976. 167 с.
6. **Ионе К. Г.** Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск, Наука, 1982. 268 с.
7. **Chen N. Y., Lucki S. J., Mower E. B.** — J. Catal., 1969, v. 13, № 3, p. 331—334.
8. **Tikhomirova N. N., Nicolaeva I. V. e. a.** — Ibid., 1975, v. 40, № 1, p. 61—66.
9. **Уорд Дж.** — В [2], т. 1, с. 146—346.
10. **Carter J. L. e. a.** — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 4, p. 1126—1135.
11. **Пуцма М. П.** — В [2], т. 2, с. 5—125.
12. **Wu E. I. e. a.** — Adv. Chem. Ser., 1971, v. 101, p. 490—499.
13. **Plank C. J.** — In: Proceeding of International Congress on Catalysis. 3rd, Amsterdam, N. Y. etc. 1964. Amsterdam, North-Holland Publ., 1965, v. 1, p. 727—729.
14. **Миначев Х. М., Исаков Я. И., Гаранин В. И.** — Усп. хим., 1966, т. 35, № 12, с. 2151—2177.
15. **Rabo J. A., Schomaker V., Pickert P. E.** — In [13], v. 2, p. 1264—1275.
16. **Steinberg K.-H. e. a.** — Z. Chem., 1975, v. 15, № 9, p. 372—373.
17. **Uytterhoeven J. B., Christner L. G., Hall W. K.** — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 6, p. 2117—2126.
18. **Basila H. R., Kantner T. R.** — Ibid., 1967, v. 71, № 2, p. 467—472.
19. **Moruta Y. e. a.** — Bull. Jap. Petrol. Inst., 1973, v. 15, № 11, p. 37—44.
20. **Миначев Х. М. и др.** — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 3, с. 712—719.
21. **Танабе К.** Твердые кислоты и основания. Пер. с англ./Под ред. К. В. Топчиевой. М., Мир, 1974. 184 с.
22. **Топчиева К. В., Хо Ши Тхоанг** — ЖФХ, 1973, т. 47, № 8, с. 2103—2105.
23. **Левчук В. С.** — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 2, с. 459—462.
24. **Пигузова Л. И.** Высококремнистые цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М., Химия, 1974. 173 с.
25. Применение цеолитов в катализе. Новосибирск, Наука, 1974, с. 3—20.
26. **Форбек Г.** Канд. дис. М., МГУ им. М. В. Ломоносова, 1980.
27. **Rabo J. A. e. a.** — In: Proceeding of International Congress on Catalysis 2nd. Paris, 1960, p. 2055—2073.
28. **Richardson J. T.** — J. Catal., 1967, v. 9, № 1, p. 182—194.
29. **Kranich W. L. e. a.** — Adv. Chem. Ser., 1971, v. 101, p. 502—514.
30. **Tsutsumi K., Kajiwara H., Takahashi H.** — Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, № 4, p. 801—805.
31. **Топчиева К. В., Романовский Б. В.** — В кн.: Современные проблемы физической химии. М., Изд-во МГУ, 1970, т. 4, с. 407—442.
32. **Романовский Б. В.** Докт. дис. М., МГУ, 1971.
33. **Dempsey E.** — J. Catal., 1975, v. 39, № 1, p. 155—157.
34. **Beaumont R., Barthomeuf D.** — Ibid., 1972, v. 26, № 2, p. 218—225.
35. **Weisz P. B., Frilette V. J.** — J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 1, p. 382—385.
36. **Chen N. Y., Weisz P. B.** — Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 1967, v. 63, p. 81—85.
37. **Weisz P. B.** — Chem. Technol., 1973, v. 3, № 8, p. 498—505.
38. **Агабалян Л. Г.** Канд. дис. Грозненский нефтяной ин-т, 1978.
39. **Kerr J. T.** — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 8, p. 2780—2786.
40. **Мак-Даниэль К. В., Мейер П. К.** — В [2], т. 2, с. 349—404.
41. **Горелик Л. Б., Кубасов А. А., Топчиева К. В.** — Вестн. Моск. ун-та, Сер. хим., 1978, т. 19, № 1, с. 3—8.
42. **Синицына О. А., Московская И. Ф., Топчиева К. В.** — Нефтехимия, 1975, т. 17, № 5, с. 663—667.
43. **Колесников И. М.** — ЖФХ, 1975, т. 49, № 9, с. 2175—2193.
44. **Касаи П. Х., Бишоп Р. Дж.** — В [2], т. 1, с. 419—460.
45. **Lunsford J. T.** — Adv. Catalysis, 1972, v. 22, p. 265—341.
46. **Миначев Х. М., Исаков Я. И.** — В [2], т. 2, с. 154—219.
47. **Kubo T. e. a.** — Bull. Chem. Soc.

Japan, 1972, v. 45, № 2, p. 607—612.
48. **Wilson G. R., Hall W. K.** — J. Catal., 1970, v. 17, № 2, p. 190—206.
49. **Dalla Betta R. A., Boudart M.** — In: Proceeding of International Congress on Catalysis, Miami Beach, 1972. Amsterdam., North-Holland Publ., 1973, v. 1, p. 329—340.
50. **Миначев Х. М. и др.** — В кн.: Применение цеолитов в катализе. Новосибирск, Наука, 1977, с. 104—114.
51. **Ионе К. Г. и др.** — Там же, с. 81—103.
52. **Агудо А. Л., Бедкок Ф. Р., Стоун Ф. С.** — В кн.: Основы предвидения каталитического действия. М., Наука, 1970, т. 2, с. 169—174.
53. **Van Sickle D. E., Prest M. Là** — J. Catal., 1970, v. 19, p. 209—225.
54. **Антошин Г. В.** Докт. дис. М., ИОХ АН СССР, 1975.
55. **Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С.** — В кн.: Проблемы кинетики и катализа. М., Изд-во АН СССР, 1975, с. 189—212.
56. **Миначев Х. М., Савостьянов Е. Н., Кондратьев Д. А. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, № 4, с. 841—843.
57. **Пуцма М. П.** — В [2], т. 2, с. 126—163.
58. **Schulz H., Weitcamp T.** — Ind. Eng. Chem., 1972, v. 11, p. 46—53.
59. **Ионе К. Г. и др.** — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 1, с. 164—170.
60. **Rabo J. A. e. a.** — In: Actes de 2me Congr. Int. Catalyse, Paris, Ed. Technic, 1961, p. 2055—2073.
61. **Миначев Х. М. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, № 1, с. 129—133.
62. **Гаранин В. И., Миначев Х. М., Исакова Т. А.** — Нефтехимия, 1972, т. 12, № 4, с. 501—505.
63. **Rabo J. A., Pickert P. E., Mays K. L.** — Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, p. 726—733.
64. **Топчиева К. В., Дорогочинская В. А.** — Нефтехимия, 1976, т. 16, № 1, с. 55—58.
65. **Дорогочинская В. А., Топчиева К. В., Фрид М. Н. и др.** — Химия и технология топлив и масел, 1978, № 3, с. 6—9.
66. **Миначев Х. М. и др.** — Нефтехимия, 1969, т. 9, № 6, с. 809—811.
67. А. с. 172278, 1965 г. (СССР); РЖХим, 1966, № 16П175П.
68. **Топчиева К. В., Дорогочинская В. А., Хо Ши Тхоанг.** — ЖФХ, 1974, т. 48, № 1, с. 182—184.
69. **Топчиева К. В., Дорогочинская В. А.** — В [50], с. 21—40.
70. **Kouwenhoeven H. W.** — Adv. Cem. Ser., 1973, v. 121, p. 529—539.
71. **Randhava S. S., Frost A. C.** — Petrol. a. Petrochem. Int., 1971, v. 11, № 11, p. 64—69.
72. **Eberly P. E., Kimberlin C. N., Voorhies A.** — J. Catal., 1971, v. 22, N 3, p. 419—426.
73. **Kouwenhoeven H. W., Van Zijil Langhout W. C.** — Chem. Eng. Progr., 1971, v. 67, p. 65—70.
74. **Minachev Kh. e. a.** — Adv. Chem. Ser., 1971, v. 102, p. 441—450.
75. **Olah G. A., Klopman G., Schlosberg R. H.** — JACS, 1969, v. 91, p. 3261—3268.
76. **Иствуд С. К., Планк К. Дж., Вейсс П. Б.** — В кн.: VIII Мировой нефтяной конгресс, Москва, 1971. М., ВИНИТИ, препринт ДС-14.
77. **Beil R. H.** — Oil a. Gas. J., 1968, v. 66, № 4, p. 116.
78. **Burke D. P.** — Chem. Week, 1972, v. 111, № 18, p. 23, 30, 32.
79. **Arey W. F.** — Oil a. Gas J., 1970, v. 68, № 3, p. 45.
80. Пат. 3462377, 1969 г. (США).
81. **Ковальчук Л. В., Тахтарова Г. Н., Топчиева К. В.** — Вестн. Моск. ун-та, Сер. хим., 1975, т. 16, № 2, с. 162—165.
82. **Несмеянова Т. С. и др.** — В кн.: Труды ГрозНИИ, Грозный, Чечено-Ингушское изд-во, 1974, № 27, т. 1, с. 98—113.
83. **Ковальчук Л. В., Росоловская Е. Н., Топчиева К. В. и др.** — ЖФХ, 1974, т. 68, № 11, с. 2838—2842.
84. **Ремизов В. Г., Рабинович С. И., Журахина Г. В.** — Химия и технология топлив и масел, 1974, т. 5, № 1, с. 11—17.
85. Пат. 3391088, 1968 г. (США).
86. Пат. 3459679, 1969 г. (США).
87. **Топчиева К. В. и др.** — ДАН СССР, 1974, т. 215, № 2, с. 384—387.
88. **Хо Ши Тхоанг.** Докт. дис. М., МГУ им. М. В. Ломоносова, 1974.
89. **Иванова Т. М.** Канд. дис. М., МГУ им. М. В. Ломоносова, 1973.
90. **Тахтарова Г. Н., Ковальчук Л. В.** — Вестн. Моск. ун-та, Сер. хим., 1974, т. 15, № 2, с. 158—162.
91. **Tempere J. E., Boron-Verduras F., Delafosse D.** — Mat. Res., 1977, v. 12, p. 871—879.
92. **Росоловская Е. Н., Лазарева Л. П., Топчиева К. В.** — В кн.: Применение цеолитов в катализе. Тезисы второй Всесоюзной конференции. М., 1981, Изд-во АН СССР, с. 66—69.
93. **Росоловская Е. Н., Лазарева Л. П., Топчиева К. В.** — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 3, с. 734—738.
94. **Яндиева Л. А., Топчиева К. В., Хаджиев С. Н.** — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 1, с. 60—65.
95. **Жоров Ю. М., Острер Л. А., Панченков Г. М.** — В кн.: Превращение углеводородов на кислотно-основных катализаторах. Грозный, Чечено-Ингушское изд-во, 1977, с. 40, 41.
96. **Ким Хеиг Чхоль, Кубасов А. А., Топчиева К. В.** — Вестн. Моск. ун-та, 1977, т. 17, № 12, с. 146—151.
97. **Топчиева К. В. и др.** — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 5, с. 1355.
98. **Топчиева К. В., Вишневская Л. М., Хо Ши Тхоанг.** — ДАН СССР, 1973, т. 213, № 6, с. 1368—1370.
99. **Иванова Т. М., Романовский Б. В., Топчиева К. В.** — Нефтехимия, 1972, т. 12, № 4, с. 549—552.
100. **Мортиков Е. С. и др.** — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 5, с. 1318—1321.
101. **Топчиева К. В., Виноградова Л. А., Зенькович И. А.** — Нефтехимия, 1976, т. 16, № 1, с. 71—76.
102. **Пак Чан Хиок, Топчиева К. В., Зенькович И. А., Липкинд Б. А.** — Там же, 1979, т. 19, № 1, с. 44—50.
103. **Goldstein M. S.** — Ind. Eng. Chem., Proc. Design Develop., 1966, v. 5, № 2, p. 189—192.
104. Пат. 3576942, 1973 г. (США).
105. Пат. 3775501, 1973 г. (США).
106. Пат. 3855115, 1974 г. (США).

## CATALYSIS BY ZEOLITES

*K. V. Topchieva, B. V. Romanovsky*

Summary

A review is given of the structure, the surface chemistry of zeolites, and their catalytic properties. The topics surveyed include: characteristics of pore and channel systems of various zeolites most used in catalysis; zeolite surface groups, i.e., exchangeable cations and OH groups which play a predominant role in adsorption and catalysis; acid-base and oxidation-reduction functions of zeolites.

Some chapters are devoted to various classes of catalytic reactions on zeolites. The review's main emphasis is on the relation between the physico-chemical properties of zeolites and their activity in hydrocarbon catalysis. The data on the correlation of catalytic activity and concentration and strength of acid centres are summarized.

Synthesis, characterization, and catalytic properties of the metal-containing zeolites are reviewed in brief. The review includes as well a discription of bifunctional catalysis on zeolites and its applications.

Special attention is given to the zeolite-containing catalysts which are widely used in petroleum refining and petrochemistry. A number of concepts on the zeolite catalysis are discussed. In particular, a detailed analysis is given of the origin of exceptionally high activity of zeolites as compared with amorphous silica-alumina catalysts in hydrocarbon reactions.

УДК 577.15.02

# 3. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

*С. Д. Варфоломеев, И. В. Березин*

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, межфакультетская лаборатория
молекулярной биологии и биоорганической химии,
химический факультет

Фундаментальная особенность энергетики живых систем заключается в том, что трансформация энергии в процессах жизнедеятельности осуществляется в окислительно-восстановительных реакциях с участием ферментов и белковых переносчиков электрона. В результате исследований последних десяти лет обнаружен удивительный по своей простоте и универсальности молекулярный механизм преобразования энергии в клетках, включающий транспорт электронов и сопряженную с ним поляризацию биологической мембраны. Локализованные и структурно организованные в биологических мембранах белки осуществляют процессы обмена электронами. При этом часть энергии процесса трансформируется в концентрационный потенциал ионов водорода, поляризующий биологическую мембрану [1—3].

Возникает вопрос, можно ли в искусственных, существенно более простых системах с использованием ферментов реализовать трансформацию энергии химических реакций в электрохимический потенциал и создать системы, которые по скоростям и эффективности преобразования энергии не уступали бы биологическим?

Постановка такого рода вопросов обусловлена достижениями в области биоорганического катализа и развитием прикладной его отрасли [4—10], получившей название инженерной энзимологии. Ферменты стали хорошо изученными и доступными катализаторами. Они высокоэффективны, высокоселективны и, как правило, абсолютно специфичны по типу катализируемой реакции.

В последние годы наметилась тенденция практического использования ферментов. На их основе созданы гетерогенные катализаторы путем иммобилизации на носителях различной природы. Иммобилизация представляет собой либо процесс адсорбции (или хемосорбции) белка на поверхности какого-либо твердого носителя, либо процесс включения белковой молекулы фермента в поры полимерной матрицы [8]. В результате иммобилизации ферменты приобретают «технологичность», поскольку их уже можно отделить от продуктов реакции и многократно использовать. Как правило, иммобилизация приводит к существенной стабилизации белковой молекулы и увеличению времени эксплуатации катализатора. Это открывает возможности для создания новых технологических процессов. Так, уже существуют многотоннажные производства сахара, антибиотиков и продуктов тонкого органического синтеза, основанные на использовании иммобилизованных ферментов. Они находят применение для целей аналитической химии, например, для контроля за загрязнением окружающей среды. Поэтому не удивительно, что именно сейчас возник вопрос, возможно ли создание систем на основе иммобилизованных ферментов, осуществляющих превращение энергии химических реакций непосредственно в электрическую.

Ответ будет положительным, если удастся осуществить сопряжение электродных и ферментативных процессов и использовать высокую специфичность и каталитическую активность ферментов для ускорения электрохимических реакций. А для этого необходимо «научить» ферменты реализовать ионизацию молекул и транспорт электронов в электронопроводящую матрицу (электрод).

Исследования последних лет [11—14] показали, что катализ ферментами электродных процессов действительно может быть осуществлен и экспериментально изучен. Для определения самого феномена ускорения ферментами электрохимических реакций предложено использовать термин «биоэлектрокатализ».

Наиболее сложная проблема биоэлектрокатализа — реализация эффективного переноса электронов между активным центром фермента и электродом. Известно несколько путей, позволяющих осуществить эффективное «заселение» активных центров ферментов электронами (или электронными вакансиями). Первый путь предполагает использование низкомолекулярных диффузионно-подвижных переносчиков электрона (медиаторов), способных акцептировать электроны с электрода и отдавать их активному центру фермента. Этот механизм используется в большом числе ферментативных электродных систем, в частности, в реакциях с участием гидрогеназ — биологических катализаторов активации молекулярного водорода. (В системе гидрогеназа — метилвиологен — угольный электрод удается электрохимически окислять водород без перенапряжения в условиях, близких к равновесным.) Второй путь предполагает непосредственное электрохимическое окисление — восстановление активных центров ферментов, прямой перенос электронов (вакансий) с активного центра фермента на электрод (или обратно). Механизм прямого переноса электронов по пути электрод — активный центр фермента уже реализован в реакции электрохимического восстановления кислорода до воды с участием медьсодержащей оксидазы, в реакции электровосстановления водорода с помощью гидрогеназы.

Третий путь состоит в использовании ферментов, включенных в матрицу органического полупроводника. Для этих целей применяют полимеры с системой сопряженных связей, обладающие длинной цепью сопряжения, или полимеры с комплексами переноса заряда. С помощью ферментов, иммобилизованных в органические полупроводники, удалось осуществить ряд интересных электрохимических реакций, в частности анаэробное электрохимическое окисление глюкозы с участием глюкозооксидазы.

Биоэлектрокатализ открывает принципиально новые возможности в изучении действия биокатализаторов. Электрохимические методы позволяют выяснить тонкие детали молекулярных механизмов действия ферментов. Экспериментальное исследование зависимостей тока от потенциала, концентрации фермента, концентрации ионов водорода и субстратов с последующим анализом на основе теории электрохимической кинетики позволяет выявить механизм превращений субстрата в активном центре фермента. Например, исследование кинетики действия медьсодержащей оксидазы, иммобилизованной на электроде, показывает, что наиболее вероятный механизм действия активного центра включает стадию присоединения кислорода, быстрый равновесный перенос одного электрона, двух протонов и синхронный замедленный перенос двух электронов на лимитирующей стадии процесса. Кинетическое исследование с привлечением структурных данных дает представление о молекулярном механизме действия оксидазы.

Практическая значимость биоэлектрокатализа определяется возможностью использования активных биологических катализаторов в электрохимических генераторах тока. Биохимический топливный элемент представляет собой два ферментных электрода: электровосстанавливающий (кислородный электрод) и электроокисляющий, которые связаны между собой ионпроводящей средой. В такого рода системах происходит окисление топлива кислородом с генерацией на электродах разности потенциалов, определяемой энергией реакции «сгорания» топлива.

Высокие скорости ферментативных реакций способны обеспечить весьма высокие удельные мощности электрохимических преобразователей энергии и расширить круг используемых топлив. Развитие методов получения и очистки ферментов приводит к тому, что ферментные препараты становятся относительно недороги и доступны. Решение технической задачи крупномасштабного получения окислительно-восстановительных ферментов создаст основу для широкого использования их в системах преобразования энергии химических реакций в электричество.

Электрокаталитические эффекты могут оказаться весьма полезными при решении проблемы фотолиза воды видимым светом на основе биологических принципов и биологических объектов. Задача сводится к проблеме переноса электронов из электронно-транспортной цепи фотосинтеза на электроды подходящей природы. На этой основе могут быть созданы как



фотоэлектрические преобразователи, так и системы фоторазложения воды на водород и кислород.

Биоэлектрокаталитические эффекты применяются в настоящее время при создании сенсоров — электрохимических датчиков, необходимых для количественного определения различных химических соединений. Использование биоэлектрокатализа на основе прямого переноса электронов с активного центра фермента на электрод может существенно упростить создание такого рода систем.

Перспективным представляется и создание систем биоспецифического электросинтеза.

В настоящем обзоре мы хотим познакомить читателя с определенными достижениями в изучении ферментативного катализа электродных реакций, существующими идеями и проблемами, характерными для этой сравнительно новой области.

СОДЕРЖАНИЕ



## 3.1. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФЕРМЕНТОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Зависимость начальной стационарной скорости реакции от концентрации субстрата для большинства изученных ферментативных процессов описывается уравнением

$$V_{ст} = k_{кат}[E]_0[S]_0/(K_M + [S]_0) \quad (1)$$

где $k_{кат}$ — константа скорости каталитической реакции; $K_M$ — константа Михаэлиса; $[E]_0$, $[S]_0$ — начальные молярные концентрации фермента и субстрата соответственно.

Оно отражает участие в механизме ферментативных превращений лабильных промежуточных соединений фермента с суб-

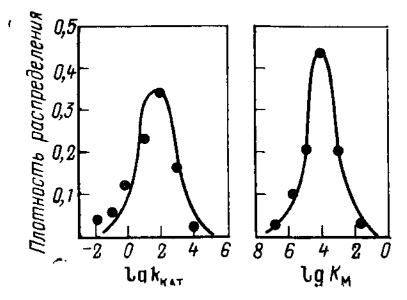



*Рис. 3.1.* Плотности распределения констант скоростей лимитирующих стадий ферментативных реакций и констант Михаэлиса.

стратом [15]. Значение константы скорости каталитической реакции $k_{кат}$ характеризует скорость наиболее медленной лимитирующей стадии процесса. Каковы же значения этой константы?

В работах [16, 17] проведен анализ кинетических параметров $k_{кат}$ и $K_М$ около 100 ферментов. Ферменты были выбраны статистически независимо из экспериментальных данных работ [18—23]. Анализ показал, что в первом приближении не обнаруживается закономерного распределения ферментов по эффективности в соответствии с природой катализируемой реакции. Один и тот же класс ферментов может включать как активные ферменты, так и ферменты, работающие сравнительно медленно.

Были найдены плотности распределения величин $\lg k_{кат}$, $\lg K_М$, $\lg (k_{кат}/K_М)$ (рис. 3.1). Плотности распределения близки к нормальной логарифмической кривой Гаусса. Кривая плотности распределения $k_{кат}$, приведенная на рис. 3.1, содержит, по крайней мере, две загадки. По каталитической эффективности ферменты различаются более чем в $10^6$ раз, но тем не менее распределение ферментов по $k_{кат}$ представляется достаточно узким. Среднеквадратичное отклонение не превышает одного порядка. При этом практически отсутствуют ферменты, имеющие $k_{кат} \approx 10^5$ $с^{-1}$ и выше. Наиболее широко распространены ферменты, константы $k_{кат}$ в которых имеют порядок $10^2$ $с^{-1}$. Представляется удивительным тот факт, что в отличие от обычных химических реакций, диапазон констант скоростей которых очень широк ($10^{12}$ $с^{-1}$—$10^{-10}$ $с^{-1}$) [25, 26], ферментативные реакции весьма унифицированы по кинетическим параметрам. «Типичный» фермент имеет $k_{кат} \approx 100$ $с^{-1}$ и $K_М \approx \approx 10^{-4}$ *М*.

В чем причина сравнительно узкого распределения кинетических параметров ферментов? По-видимому, она объясняется наличием некоторого физического предела скорости каталитических реакций, протекающих с участием ферментов. Эволюция биологических катализаторов достаточно «отшлифовала» механизмы реакций, обеспечив пути реакций с наименьшими потенциальными барьерами; при этом большинство катализаторов обеспечивает предельный уровень каталитических скоростей,



средние значения констант которых составляют $10^2$ $с^{-1}$ [24]. Что же представляет собой барьер (или барьеры), проявляющийся на лимитирующих стадиях ферментативных реакций и приводящий к «числу оборотов» активных центров, равному 100 $с^{-1}$?

Можно выделить по крайней мере два лимитирующих процесса, которые могут приводить к наблюдаемым константам скорости. Согласно гипотезе Эйгена и Хаммеса [27] диффузионно-контролируемые стадии ферментативных реакций — в первую очередь стадии переноса протона, протекающие в циклическом режиме, должны характеризоваться константами $10^3$ $с^{-1}$. Из рис. 3.1 видно, что большая доля ферментов характеризуется именно этим значением констант скорости.

Достаточно медленными представляются и процессы конформационных изменений — реорганизаций активных центров, сопровождающих ферментативный катализ. Функция плотности распределения констант скорости элементарных стадий конформационных изменений заметно перекрывает функцию плотности распределения констант лимитирующих стадий [24]. Согласно точке зрения Блюменфельда скорости ферментативного катализа лимитированы скоростями конформационных изменений [28].

Приведенные данные иллюстрируют высокую эффективность ферментов как катализаторов химических реакций и показывают границы этой эффективности.

Рассмотрим систему, в которой фермент равномерно распределен по поверхности электрода с поверхностной концентрацией $[E]_{пов}$ (моль/см²), при этом лимитирующей стадией является ферментативная реакция:

$$S + E \underset{}{\overset{K_М}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{k_{кат}} E(ne^-) \underset{}{\overset{быстро}{\rightleftarrows}} E + ne^- \quad (2)$$

где ES — фермент-субстратный комплекс; $E(ne^-)$ — фермент, акцептировавший электроны (или лишенный их).

С учетом существования на границе раздела фаз твердое тело — движущая жидкость диффузионного слоя [30] толщиной δ решение уравнения диффузии в стационарном режиме [31] с граничными условиями:

$$D\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{X=0} = j([E]_{пов}, [S]) \quad (3)$$

$$X \geqslant \delta \qquad [S] = [S]^{\delta} \quad (4)$$

[где $D$ — коэффициент диффузии субстрата; $j([E]_{пов}, [S])$ — поток, определяемый скоростью ферментативной реакции (1)]

приводит к следующей зависимости удельного тока:

$$i = -\frac{nFk_{кат}[E]_{пов}}{1 + \left\{ \frac{[S]^{\delta}/K_M - (1+\theta)}{2} + \sqrt{\left[ \frac{[S]^{\delta}/K_M - (1+\theta)}{2} \right]^2 + [S]^{\delta}/K_M} \right\}^{-1}} \qquad (5)$$

где $F$ — число Фарадея; $n$ — число переносимых электронов на молекулу субстрата; $[S]^{\delta}$ — концентрация субстрата в объеме; $\theta$ — безразмерный параметр.

Параметр $\theta$ определяют по уравнению

$$\theta = k_{кат}[E]_{пов}\delta/K_M D \qquad (6)$$

Параметр $\theta$ и отношение $[S]^{\delta}/K_M$ регулируют, в какой области — кинетической ($\theta \ll 1$) или диффузионной ($\theta \gg 1$, $[S]^{\delta}/K_M \approx \approx 1$) работает система.

На основании уравнения (5) можно сделать некоторые оценки. Каталитический ток, который должен наблюдаться при $\theta \ll 1$, определяется поверхностной концентрацией и эффективностью каталитического действия фермента. При монослойном заполнении поверхности электрода белком средних размеров поверхностная концентрация его составляет $1 \cdot 10^{-11}$ моль/см$^2$. Если константа скорости лимитирующей стадии ферментативного превращения близка к $10^3$ с$^{-1}$, каталитический ток будет равен $10^{-4}$ А на квадратный сантиметр гладкой поверхности.

Условно все ферменты можно разбить на три основные группы: 1) — малоактивные, имеющие $k_{кат}/K_M < 10^3$ л/(моль·с), 2) — активные с $k_{кат}/K_M$ в интервале $10^6$—$10^3$ и 3) — высокоактивные с $k_{кат}/K_M$ выше $10^6$ л/(моль·с). Если условно принять проницаемость диффузионного слоя $P = D/\delta_d = 10^{-3}$ см/с, для ферментов третьей группы при монослойном заполнении поверхности электрода и при использовании концентраций субстрата, соизмеримых с $K_M$, скорость ферментативной реакции существенно превысит скорость диффузии и фермент будет работать в строго диффузионном режиме. Уменьшение поверхностной концентрации фермента вплоть до 1% заполнения поверхности не должно заметно изменить регистрируемую скорость процесса. Ферменты первой группы в силу низких значений $k_{кат}/K_M$ при любой концентрации субстрата будут работать в кинетическом режиме. При этом скорости реакции и соответственно каталитические токи реакций окажутся относительно невелики. Резервы в увеличении скоростей реакций лежат в получении полислоев катализатора.

Очевидно, что реакции ферментов, имеющих кинетические параметры в промежуточной области $10^6$ л/(моль·с) $< K_M < < 10^3$ л/(моль·с) в зависимости от условий эксперимента могут протекать как в диффузионном, так и в кинетическом режиме. Обычно иммобилизация ферментов на различных носителях приводит к образцам с содержанием белка 10—100 мг на грамм



носителя [21], что соответствует при «средней» мольной массе белка $3 \cdot 10^4$ г/моль содержанию активных центров $\sim 3 \cdot 10^{-7}$—$3 \cdot 10^{-6}$ моль/г. При создании из такого образца электрода, работающего в кинетическом режиме со «средней» константой скорости $10^2$ с$^{-1}$ (см. рис. 3.1), плотности тока должны иметь значения 3—30 А/г.

К близким значениям приводят оценки, основанные на данных о поверхности доступных электропроводящих носителей. При использовании носителя с удельной поверхностью 10—50 мг/л и при «среднем» каталитическом токе $10^{-4}$ А/см$^2$ можно ожидать плотности тока при работе электрода в кинетическом режиме 10—50 А/г.

Приведенные оценки иллюстрируют высокие каталитические возможности ферментов в электрохимических системах.

## 3.2. МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ АКТИВНЫМ ЦЕНТРОМ ФЕРМЕНТА И ЭЛЕКТРОДОМ

В настоящее время имеется определенная информация о поведении ферментов и белков на поверхности ртутного электрода. Полярография на ртутном электроде — достаточно развитый способ изучения белков [32—37]. При адсорбции на поверхности ртути происходят существенные конформационные изменения белков. Молекулы биополимеров «расплющиваются» и «растекаются» по поверхности ртути, образуя монослой толщиной в одну полипептидную цепь [38—40]. Возникающая структура содержит большое число пор, допускающих диффузию низкомолекулярных реагентов к поверхности электрода. В работах [34, 36] наблюдали электрохимическое восстановление белков, содержащих геминовую простетическую группу, однако, как было показано, эта реакция протекает с участием слоя денатурированного и поверхностно адсорбированного белка [40].

При исследовании электронного обмена с участием ферментов необходимо сопоставление электрохимических и каталитических данных. В работе [37] было проведено изучение электрохимических свойств пероксидазы. В условиях эксперимента наблюдался обратимый электрохимический процесс. Но детальное изучение процесса, сопоставление электрохимических данных со спектрофотометрическими, электрохимическое исследование апопероксидазы показало, что электродный процесс не включает переноса электрона на гемин в активном центре фермента, а представляет собой, по-видимому, восстановление дисульфидных связей белка.

При адсорбции ферментов на твердых поверхностях они, как правило, сохраняют свою структуру и проявляют каталитическую активность. На этом основан способ адсорбционной иммобилизации ферментов [41—43].

В рассмотренной выше схеме катализа ферментами электрохимических реакций использовано предположение о том, что активный центр фермента способен быстро и обратимо обмениваться электронами с электродом. Осуществление такого рода процессов является необходимым условием электрокатализа.

Электрокаталитический транспорт электронов может быть осуществлен тремя принципиально различными путями [11—14, 44, 46].

1. Перенос электронов протекает с помощью диффузионно-подвижного промежуточного низкомолекулярного переносчика электронов — медиатора. Схему процесса в этом случае можно представить в виде

$$S + E \longrightarrow P + E^0 \qquad E^0 + M \longrightarrow E + M^0 \qquad M^0 \xrightarrow{\text{электрод}} M \pm e^- \qquad (7)$$

где E и $E^0$ — окисленная и восстановленная формы активного центра фермента; M и $M^0$ — окисленная и восстановленная формы медиатора.

Медиатор должен быть достаточно специфическим субстратом фермента и быть электрохимически активным на электроде из данного материала. Окислительно-восстановительный потенциал медиатора должен быть близок к окислительно-восстановительному потенциалу топлива или окислителя. Важно, чтобы медиатор был достаточно устойчив и не разрушался.

Медиаторный механизм транспорта электрона достаточно широко используется для проведения электрохимических ферментативных реакций. В работе [45] описан электрохимический процесс с участием лактатдегидрогеназы, флавинмононуклеотида и феназинметасульфата в качестве медиаторов; в работе [12] проанализирована электрохимическая ионизация водорода на угольных электродах, катализируемая гидрогеназой; в работе [47] исследованы эффекты ускорения ионизации кислорода в системе пероксидаза — ионы металла — гидрохинон — пирографитовый электрод.

2. Происходит прямой электрокаталитический перенос электронов между электродом и активным центром фермента. Например, в атмосфере кислорода в присутствии медьсодержащей оксидазы — лакказы из *Poluporoz versicolor*, сорбированной на электродах из различных материалов, устанавливается потенциал, близкий к термодинамическому потенциалу кислорода. Лакказа катализирует электрохимическое четырехэлектронное восстановление кислорода; при этом имеет место стадия переноса электронов из электрода на активный центр фермента [48]. Описано и электрокаталитическое восстановление пероксида водорода с помощью иммобилизованной пероксидазы, протекающее по такому же механизму [49].

3. При включении ферментов в органические полупроводники (органические металлы) можно наблюдать перенос электронов между активным центром фермента и доменами в полупроводнике [50—53].



Ниже на примере простейших реакций ферментативной электрохимической ионизации водорода и кислорода будут проанализированы механизмы сопряжения ферментативных и электродных процессов и основные закономерности биоэлектрокатализа.

## 3.3. ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА

Водородные электроды послужили модельными системами для создания современной теоретической электрохимии. Они достаточно интересны как в теоретическом, так и в прикладном плане и в настоящее время. В качестве катализатора для водородных электродов в большинстве случаев используют металлическую платину или другие металлы VIII группы. Рассмотрим систему, в которой катализатором ионизации и образования водорода является гидрогеназа — белковый катализатор активации водорода. Процесс протекает по медиаторному механизму переноса.

Гидрогеназа ускоряет процесс установления равновесия в системе метилвиологен* — водород

$$MV^{2+} + {}^1/_2H_2 \rightleftharpoons MV^{+\cdot} + H^+ \qquad (8)$$

Было обнаружено, что восстановленный метилвиологен является высокореакционной частицей, электрохимически активной на электродах из различных материалов. Как следует из полярографических данных, метилвиологен способен акцептировать один или два электрона [54]:

$$MV^{2+} + e^- \longrightarrow MV^{+\cdot} \qquad MV^{+\cdot} + e^- \longrightarrow MV^0 \qquad (9)$$

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары $MV^{2+}/MV^{+\cdot}$ равен 0,011 В, т. е. весьма близок к окислительно-восстановительному потенциалу водородного электрода**.

Электрохимическое поведение метилвиологена на угольных электродах полностью обратимо, т. е. можно наблюдать как электрохимическое восстановление медиатора, так и окисление его восстановленной формы. Кинетика электрохимических реакций восстановления и окисления метилвиологена достаточно хорошо описывается уравнением идеально поляризуемого электрода [25]. Это указывает на то, что в условиях эксперимента редокс-реакции метилвиологена протекают в диффузионном режиме.

* Метилвиологен — 1,1′-диметил-4,4′-бипиридинийдихлорид.

** Значения потенциалов определены относительно водородного электрода в том же растворе.

Схему процесса ионизации водорода с учетом данных о механизме действия фермента [55, 56] можно представить в виде

$$H_2 + E \rightleftharpoons EH_2 \qquad EH_2 \rightleftharpoons EH^- + H^+ \qquad EH^- + MV^{2+} \rightleftharpoons EH + MV^{+\cdot}$$
$$EH \rightleftharpoons E^- + H^+ \qquad E^- + MV^{2+} \rightleftharpoons MV^{+\cdot} + E$$
$$MV^{+\cdot} \longrightarrow MV^{2+} + e^- \qquad (10)$$

Экспериментально было обнаружено, что предельные анодные токи в системе водород — гидрогеназа — метилвиологен зависят от концентрации фермента в растворе. В работе [12] зависимость предельных токов анодного окисления водорода от концентрации фермента была объяснена тем, что наблюдается неспецифическое окисление метилвиологена примесями окислителей, приводящее к образованию стационарного состояния по восстановленной форме медиатора.

При высоких концентрациях фермента процесс переходит в чисто диффузионный режим, в котором скорость реакции не зависит от концентрации катализатора. Значения тока на единицу поверхности гладкого электрода — пирографита, соответствуют ожидаемой из рассмотрения кинетической модели биоэлектрокатализа (см. разд. 3.1).

Существенным резервом повышения общей скорости электродного процесса в системах с участием медиаторов является увеличение концентрации медиатора. Экспериментальное исследование зависимости токов окисления водорода на пирографитовом электроде от концентрации метилвиологена показывает, что при высоких концентрациях медиатора наблюдается существенное отклонение предельного тока от линейной зависимости, которая объясняется обратимой димеризацией медиатора.

В работах [48, 58] продемонстрирована принципиальная возможность создания пористых газодиффузионных ферментативных электродов. Как известно, угольные электроды инертны в электрохимической реакции окисления водорода. Процесс ионизации водорода на угольных электродах протекает с большим перенапряжением. Исследование системы водород — гидрогеназа — медиатор - угольный электрод показало, что в этой системе удается осуществить окисление молекулярного водорода в условиях, близких к равновесным.

В отличие от обычных водородных электродов специфической особенностью обсуждаемой системы является возможность широкой вариации электрокаталитических параметров путем изменения концентрации фермента и медиатора.

## 3.4. ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

Принципиальный интерес представляет исследование ферментативного электрокатализа восстановления кислорода. В «классической» электрохимии электровосстановление кислорода — одна из наиболее сложных проблем. Известно, что равновесный потенциал окисления — восстановления пары $O_2/H_2O$, равный 1,23 В, устанавливается лишь на предварительно специально обработанной платине и в особо чистых растворах [59—61]. Токи обмена кислорода на платине весьма малы и составляют $10^{-11}$ А/см$^2$.

В то же время известны ферменты, которые активно восстанавливают кислород по четырехэлектронному механизму до воды без промежуточного образования в растворе пероксида водорода. Таких ферментов немного. В рамках биоэлектрокатализа эти ферменты могут рассматриваться как потенциальные катализаторы реакции катодного восстановления кислорода.

В работах [47, 62] описаны системы, в которых катализаторами восстановления кислорода служили пероксидаза и цитохром-С-оксидаза. Перенос электронов с электрода на активные центры фермента осуществляли медиаторы. Потенциал электрода, определяемый в этом случае отношением восстановленной и окисленной форм медиатора, составлял 0,6 — 0,8 В, что значительно ниже равновесного кислородного потенциала.

Лакказа является медьсодержащим ферментом, осуществляющим четырехэлектронное восстановление кислорода при использовании в качестве донора различных ароматических аминов и фенолов. В активный центр фермента входят 4 иона меди, осуществляющие координированное восстановление кислорода. Лакказа является «типичным» ферментом в плане каталитической эффективности, имеет $k_{кат} = 200$ с$^{-1}$ и $K_M$ по кислороду, равное $10^{-5}$ *М*. Современные данные о строении активного центра фермента и механизма катализа лакказой приведены в [63, 64].

Известно, что электровосстановление кислорода в нейтральных или слабокислых растворах на угольных материалах протекает со значительным перенапряжением. При введении в систему лакказы в значительных количествах ($10^{-9}$ *М*) было замечено существенное смещение стационарного потенциала в область положительных значений и ускорение электровосстановления кислорода [65, 66].

Наблюдаемые эффекты не зависят от природы электрода. Электрохимические измерения проводили на электродах из сажи, пирографита, стеклоуглерода или золота. Иммобилизацию лакказы осуществляли адсорбционным способом непосредственно на электрод. В присутствии кислорода и лакказы наблюдалось увеличение потенциала для всех исследуемых электродов. Максимальное значение потенциала +1,207 В, близкое к равновесному потенциалу кислородного электрода, устанавливалось на электродах из сажи, которые предварительно были выдержаны в растворе лакказы ($10^{-5}$ М) в течение суток.

Адсорбция фермента на электродах из сажи практически необратима. После иммобилизации электрод сохраняет каталитические свойства в отсутствие лакказы в растворе. Фермента-

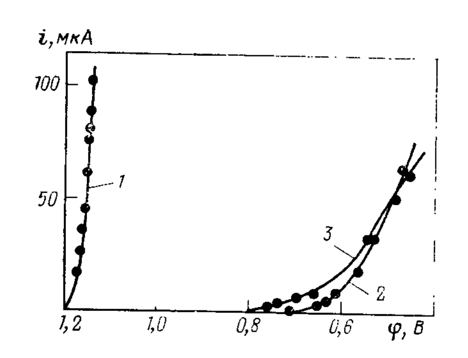



*Рис. 3.2.* Поляризационные кривые, полученные на электроде из сажи в атмосфере кислорода с иммобилизованной лакказой (*1*), без фермента (*2*) и с иммобилизованным ферментом в присутствии 1 ммоль $NaN_3$ (*3*).

тивная природа электрокатализа была доказана специфическим ингибированием электрокатализа фторид- и азид-ионами (рис. 3.2), инактивацией ферментов прогреванием, сопоставлением pH-зависимости электрокаталитических эффектов и каталитической активности в реакции окисления феррицианид-иона кислородом.

Экспериментально было обнаружено, что стационарный потенциал электрода зависит от парциального давления кислорода и pH раствора. Для выяснения природы стационарного потенциала, устанавливающегося на электроде с иммобилизованной лакказой, были исследованы зависимости $\varphi_{ст}$ от парциального давления кислорода и pH раствора. Найдено, что $\partial\varphi_{ст}/\partial pH$ составляет 10—12 мВ, $\partial\varphi_{ст}/\partial pH$ составляет 60 мВ. Эти значения близки к теоретически ожидаемым значениям коэффициентов в уравнении Нернста для системы $O_2/H_2O$. При исследовании системы методом вращающегося дискового электрода с кольцом образования в растворе промежуточного продукта — пероксида водорода не обнаружено.

Наблюдаемый электрохимический процесс на электроде с иммобилизованной лакказой определяется реакцией четырехэлектронного восстановления кислорода до воды:

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O \qquad (11)$$

Кислородные электроды на основе иммобилизованной лакказы достаточно стабильны.

Таким образом, данные указывают на возможность ферментативного электрокатализа реакции восстановления кислорода по механизму прямого безмедиаторного переноса электронов по цепи электрод — активный центр — молекула кислорода и создают основы разработки эффективных электродов биокаталитического восстановления кислорода.

## 3.5. ПРОВОДНИКОВЫЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ФЕРМЕНТОВ

Один из подходов к осуществлению переноса электронов между активным центром фермента и электродом заключается в использовании для иммобилизации ферментов матриц проводникового и полупроводникового характера. В настоящее время известны способы, позволяющие иммобилизовать ферменты на носители, обладающие электронной проводимостью. Одним из наиболее перспективных материалов для создания электрокатализаторов на основе иммобилизованных ферментов является углерод. Для получения электродов с большой поверхностью перспективна высокодисперсная сажа, на которую возможна адсорбционная и химическая иммобилизация ферментов. В ряде случаев адсорбция фермента на поверхности сажи практически необратима. С использованием различных связующих из сажи может быть сформован высокопористый электрод, обладающий развитой поверхностью.

Большой класс потенциальных носителей при создании биоэлектрокатализаторов составляют органические полимерные полупроводники. Электропроводность полупроводниковых полимеров может изменяться в широком интервале ($10^{-15}$ — $10^4$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$) и приближаться к электропроводности металлов [67—71]. Для иммобилизации ферментов интерес представляют по крайней мере два класса органических полупроводников.

1. Полимеры с системой сопряженных связей, обладающие длинной цепью сопряжения. Они имеют сравнительно высокую электропроводность и представляют собой электронно-неоднородные системы, в которых области полисопряжений, характеризуемые «металлической» проводимостью, разделены диэлектрическими участками. Перенос электронов через диэлектрические участки определяет общий барьер транспорта электронов.

2. Полимеры с комплексами с переноса заряда (КПЗ) [67, 69, 71]. Предельным случаем сильных КПЗ являются ион-радикальные пары. В системах с КПЗ, так же как и в системах с полисопряжением, электропроводность обеспечивается за счет π-электронов, но делокализация их происходит в плоскостях, перпендикулярных плоскостям упакованных в пачки молекул [67]. Согласно [72] механизм проводимости обусловлен ион-радикальным диспропорционированием в «пачках», состоящих из доноров и акцепторов электронов.

Классическим примером проводников, действующих по ион-радикальному механизму, являются соли на основе тетрацианхинодиметана (TCNQ). Проводимость в таких системах обычно связывают с образованием КПЗ между молекулами TCNQ [67]. Очевидно, что для эффективного переноса электрона из полупроводника в активный центр фермента должно существовать определенное энергетическое соответствие, например, между уровнем Ферми полупроводника и окислительно-восстановительным потенциалом группы активного центра, акцептирующей электрон. Систематические исследования в этой области пока отсутствуют; дать обоснованные рекомендации еще нельзя.

Следует отметить, что оба указанных класса органических полупроводников могут быть использованы как носители иммобилизованных ферментов для целей биоэлектрокатализа.

### 3.5.1. ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЫ

Термически обработанный полиакрилонитрил является достаточно хорошо изученным полимерным полупроводником [71]. При термической обработке до 300 °C образуются предположительно структуры типа (12), при обработке при 850 °C — типа (13)

(12)

(13)

Электропроводность образцов зависит от температуры термической обработки.

Носители были химически модифицированы: окислением концентрированной азотной кислотой (введение нитро- и гидроксигрупп), обработкой гидразином, восстановлением с образованием аминогрупп. Иммобилизацию гидрогеназы проводили на окисленных образцах термически обработанного полиакрилонитрила после гидрогенолиза и восстановления с использованием бифункционального реагента — глутарового альдегида. В ряде экспериментов гидрогеназу иммобилизовали на окисленный полимер, обработанный гексаметилендиамином [74, 75].

Интересно отметить, что между степенью окисления термически обработанного полиакрилонитрила и активностью иммобилизованного фермента существует определенная корреляция. Аналогичная зависимость наблюдается между электропроводностью матрицы и остаточной активностью фермента [73]. Неактивный фермент, иммобилизованный на матрицах с высокой электропроводностью или степенью окисления, может быть активирован продолжительным восстановлением матрицы с ферментом восстановленной формой метилвиологена.

Таким образом, термически модифицированный полиакрилонитрил, обладающий высокой электропроводностью, может служить носителем для иммобилизованных ферментов. Емкость носителя — до 100 мг белка на грамм полимера. Такой гетерогенный катализатор можно использовать в качестве компонента композиционных электродных материалов.



### 3.5.2. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА

В общем случае для прямого транспорта электрона необходима достаточно строгая ориентация активного центра фермента относительно электрода с созданием наименьшего (или оптимального) расстояния для переноса электрона. В этом плане интерес представляет разработка носителей, обладающих свойствами водопроницаемых полимеров с высокой электронной проводимостью. Включение окислительно-восстановительных ферментов в такого рода полимеры должно приводить к возникновению необходимых для прямого транспорта электрона статистически возникающих структурных соответствий [50, 51].

Способ получения таких иммобилизованных ферментов заключается в соосаждении поликатионов с ферментами под действием полувосстановленной соли TCNQ [76, 78]. Фермент иммобилизируется в водопроницаемые полимеры с высокой электропроводностью (вплоть до $10^{-2}$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$). Емкость носителей — до 500 мг белка на грамм носителя.

В качестве поликатионов были использованы следующие полимеры:

$n = 8 \div 10$
I

$n = 8 \div 10$
II

$M = 40\,000$
III

В качестве катиона в случае полимера II выступает метилдипиридил — медиатор транспорта электрона, детально исследованный при изучении ферментативного электрохимического окисления водорода.

Использование полимеров на основе комплексных солей TCNQ позволяет осуществить перенос электрона между электронпроводящей матрицей и активным центром фермента [50, 51]. Была изучена кинетика выделения водорода с помощью гидрогеназы, иммобилизованной в комплекс полипропаргилпиридинийбромид — TCNQ. Образование водорода происходит только в присутствии гидрогеназы, иммобилизованной в полупроводниковую матрицу. Транспорт электрона в этом случае можно представить в виде

$$\text{Электрод} \longrightarrow \text{Матрица} \longrightarrow \text{Активный центр} \longrightarrow H_2 \qquad (14)$$

Интересно отметить, что гидрогеназа, иммобилизованная в полупроводник, обладает более высокой специфической активностью [53].

#### 3.5.3. ЭФФЕКТ «ЭЛЕКТРОННОЙ ГУБКИ» В СИСТЕМАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ МАТРИЦА — ФЕРМЕНТ

Электронпроводящая полупроводниковая матрица выступает в качестве донора (акцептора) электронов для активного центра фермента. Проводя электрохимические реакции с матрицей, восстанавливая полимер, можно наблюдать эффект «электронной губки» — обратимого окисления или восстановления матрицы и процессы ферментативной каталитической трансформации носителей электричества.

Рассмотрим эффект «электронной губки» на примере гидрогеназы, иммобилизованной на термически обработанном полиакрилонитриле. В электрохимической ячейке суспензию полупроводника с иммобилизованным ферментом поляризовали с помощью дополнительного электрода. После снятия поляризующего потенциала наблюдали образование молекулярного водорода, протекающее с участием активного центра гидрогеназы. Процесс можно остановить введением в систему ингибитора фермента.

Известно, что структура органических полупроводников характеризуется наличием хорошо проводящих доменов — областей полисопряжения, разделенных диэлектрическими барьерами. Домены являются донорами — акцепторами электрона. Перенос электронов через диэлектрические участки является активационным процессом. Для описания поведения ферментов в органических полупроводниках полезно ввести представления об энзомене *(enzyme-domen)* — структурной единице, включающей активный центр фермента, связанный с группой доменов, способных обмениваться электронами между собой и переносить электроны на активный центр [76].

Определение предельного количества водорода, выделяющегося на один активный центр фермента, показывает, что энзомен включает около 40 доменов (в предположении, что каждый домен способен акцептировать один дополнительный электрон).

В системах с участием энзоменов протекает несколько последовательных процессов: 1) междоменный обмен электронами, 2) перенос электронов на активный центр (восстановление активного центра), 3) образование продукта восстановленным активным центром фермента. Исследование кинетики выделения водорода после предварительной поляризации матрицы для образцов с различным удельным содержанием активных центров фермента показало, что лимитирует скорость процесса ферментативная стадия. Процессы междоменного обмена и переноса электронов на активные центры фермента протекают существенно быстрее.



## 3.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ДЕЙСТВИЯ ФЕРМЕНТОВ

Использование теоретических и экспериментальных методов современной электрохимии позволяет выяснить тонкие детали молекулярных механизмов катализа.

Рассмотрим использование биоэлектрокатализа для изучения механизма ферментативных реакций на примере реакции восстановления молекулярного кислорода лакказой.

Экспериментально были изучены зависимости тока от потенциала в потенциостатическом режиме при различных концентрациях лакказы, иммобилизованной на поверхности углерода, при различных концентрациях ионов водорода и парциальных давлениях кислорода.

Скорости и соответственно токи электрохимического восстановления кислорода в определенном интервале концентраций и потенциалов линейно зависят от поверхностной концентрации иммобилизованного фермента. Линейная связь между скоростью реакции и концентрацией фермента наблюдается в интервале 0,6—1,2 В, определенному по водородному электроду в том же растворе. В области этих потенциалов лимитирующей является ферментативная реакция.

Кинетические результаты можно представить в виде уравнений

$$\partial\varphi/\partial \lg i = \partial\varphi/\partial \lg P_{O_2} = 0,5\partial\varphi/\partial pH = 26 \mp 3 \text{ мВ} \qquad (15)$$

или

$$i = [E]\,[O_2]\,[H^+]^2 \exp\,[\varphi/(26 \pm 3)] \qquad (16)$$

Экспоненциальный характер зависимостей тока от потенциала иллюстрирует рис. 3.3.

Теоретический анализ механизма реакции включает в себя поиск схемы процесса, кинетическое описание которой приводит к кинетическому уравнению (16). При этом методологически правильным представляется обсуждение простейших схем реакции, удовлетворяющих экспериментальным данным, и последователь-

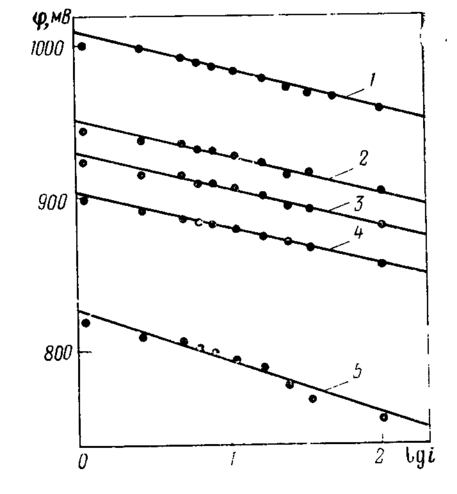



*Рис. 3.3.* Зависимости тока от потенциала в полулогарифмических координатах для сажевых электродов с иммобилизованной лакказой при различных значениях pH:

*1* — 3,05; *2* — 4,0; *3* — 4,5; *4* — 5,0; *5* — 6,05 (0,1 *M* $KNO_3$, 0,05 *M* $Na_3(PO_4)_2$, 0,05 *M* $CH_3COONa$).

ное усложнение механизмов при несоответствии получаемых выводов с экспериментальными результатами.

При анализе механизма каталитического действия лакказы при восстановлении кислорода были использованы следующие основные предположения.

1. Активный центр фермента образует комплекс или химическое соединение с молекулой кислорода. На это указывает тот факт, что в процессе действия фермента в растворе не обнаружены полувосстановленные формы кислорода (свободные радикалы, пероксид водорода).

2. Реакции присоединения протона протекают в равновесном режиме и могут быть охарактеризованы константами равновесия. Это предположение обосновано исследованиями кинетики реакций переноса протона [27, 77].

3. Реакции переноса электрона с электрода на активный центр фермента подчиняются уравнению замедленного разряда, и их скорость определяется структурой двойного электрического слоя и потенциалом электрода [79, 80]:

$$i_a = k_a(\varphi) = k_0 \exp\left[\frac{nF}{RT}\alpha(\varphi)\right] \qquad (17)$$

$$i_к = k_к(\varphi) = k_0' \exp\left[-\frac{nF}{RT}\beta(\varphi)\right] \qquad (18)$$

где $\varphi$ — потенциал, отсчитанный по стандартному электроду (например, водородному); $\alpha$, $\beta$ — коэффициенты переноса, связанные соотношением $\alpha+\beta=1$.

Далее константу скорости электродного процесса переноса электрона

$$A + ne^- \xrightarrow{k(\varphi)} A^{n-} \qquad (19)$$

будем обозначать $k(\varphi)$. Если электродный процесс протекает быстро и обратимо и может быть описан уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln([A]/[A^-]) \qquad (20)$$

константа равновесия, дающая отношение окисленной и восстановленной форм, будет равна

$$[A^{n-}]/[A] = K(\varphi) = K_0 \exp\left(-\frac{nF}{RT}\varphi\right) \qquad (21)$$

В стационарном состоянии в уравнение скорости реакции входят лишь параметры лимитирующей стадии и стадий, предшествующих лимитирующей. Экспериментально найденное уравнение скорости реакции электрохимического восстановления кислорода с помощью лакказы показывает, что скорость процесса имеет второй порядок по концентрации ионов водорода. Это указывает на то, что лимитирующей стадии предшествуют две стадии присоединения протона. Простейший механизм, учитывающий этот факт, включает стадии присоединения кислорода, двух протонов и стадию восстановления активного центра:

$$E + O_2 \overset{K_S}{\rightleftharpoons} EO_2 \qquad EO_2 + H^+ \overset{K_1}{\rightleftharpoons} EO_2H^+$$

$$EO_2H^+ + H^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} EO_2H_2^{2+} \qquad EO_2H_2^{2+} + e^- \xrightarrow{k(\varphi)} EO_2^-H_2^{2+} \qquad (22)$$

где $K_S$ — константа диссоциации ферменткислородного комплекса, $K_1$, $K_2$ — константы протолитических равновесий; $k(\varphi)$ — константа скорости электрохимического «разряда» [уравнение (18)]; $K_0$ — константа из уравнения (21).

В соответствии с систематикой механизмов механизм (22) будет иметь обозначение $O_2$ppe (кислород — протон — протон — электрон).

Для реакции (22) уравнение стационарной скорости в условиях первого порядка по кислороду имеет вид

$$V = \frac{k_{O_2}}{K_{O_2}}[E]_0[O_2] = \frac{k(\varphi)}{K_S K_1 K_1}[H^+]^2[E]_0[O_2] \qquad (23)$$

или

$$i \approx [E]_0[O_2][H^+]^2 \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT}\varphi\right) \qquad (24)$$

Уравнение (24) описывает экспериментально наблюдаемую зависимость скорости реакции от концентрации фермента, кислорода, ионов водорода. Логарифмирование (24) позволяет вычислить параметры реакции

$$\frac{\partial\varphi}{\partial \lg i} = 2{,}3\frac{\beta nF}{RT}; \quad \frac{\partial\varphi}{\partial \lg P_{O_2}} = \frac{2{,}3\beta nF}{RT}; \quad \frac{\partial\varphi}{\partial pH} = \frac{2\cdot 2{,}3\beta nF}{RT} \qquad (25)$$

При этом выполняется важное соотношение (15), которое является следствием второго порядка реакции по ионам водорода.

Изменение последовательности стадий, предшествующих лимитирующей, приводит к формально отличным механизмам, однако неразличимым экспериментально. Из анализа теоретических параметров механизмов $O_2$ppe, $pO_2pe$, $ppO_2e$ видно, что при $[H^+] \ll K_1$ и соответственно при $[H^+] \ll K_1$ и $[H^+] \ll K_2$ механизмы $pO_2pe$ и $ppO_2e$ также согласуются с экспериментальными данными.

Тем не менее вся эта группа механизмов реакций весьма маловероятна, поскольку из них следует, что «элементарная» лимитирующая стадия является многоэлектронной. При $\beta<1$ из уравнений (25) при сопоставлении их с экспериментальными данными ($\partial\varphi/\partial \lg i = 26+3$ мВ), видно, что $n>2$. Перенос трех или четырех электронов в одном элементарном акте является в высшей степени маловероятным процессом, и в электрохимии такие реакции неизвестны. Это заставляет внести некоторые изменения в обсуждаемый механизм реакции, а именно следует

принять, что замедленной стадии переноса электронов предшествуют быстрые равновесные стадии, в результате чего в лимитирующей стадии число переносимых электронов будет существенно меньше. Это предположение приводит к группе механизмов, также согласующихся с экспериментальными данными.

Рассмотрим эти механизмы. Символом $e_{eq}^{n_1}$ обозначим быструю равновесную стадию, включающую перенос $n_1$ электронов с константой $K(\varphi)$, символом $e^{n_2}$ — стадию, определяющую скорость и включающую перенос $n_2$ электронов. Механизмы $O_2e_{eq}^{n_1}ppe^{n_2}$, $O_2pe^{n_1}pe^{n_2}$ и $O_2ppe_{eq}^{n_2}e^{n_2}$ различаются местом равновесной электрохимической стадии. Для этих механизмов ток или скорость реакции описывается уравнением

$$i \approx \frac{k_0 \exp\left(-\frac{\beta n_2 F}{RT}\varphi\right) K_0 \exp\left(-\frac{n_1 F}{RT}\varphi\right)}{K_S K_1 K_2} [H^+]^2[E]_0[O_2]_0 \qquad (26)$$

В настоящее время нет экспериментальных данных о значениях $K_0$, $K_1$, $K_2$, поэтому обсуждаемые механизмы неразличимы. Принципиально важную информацию дает анализ числового значения $\partial\varphi/\partial \lg i$, поскольку он позволяет определить число электронов, переносимых на каждой стадии. Из уравнения (26) следует:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial \lg i} = \frac{\partial\varphi}{\partial \lg O_2} = \frac{2\partial\varphi}{\partial pH} = \frac{2,3RT}{F(n_1+\beta n_2)} \qquad (27)$$

Из сопоставления (27) с экспериментальными данными получаем:

$$n_1 + \beta n_2 = 2 \qquad (28)$$

Величины, входящие в уравнение (28), ограничены неравенствами $n \geqslant 1$, $n_2 \geqslant 1$, $0<\beta<1$ ($n_1$, $n_2$ — целые положительные значения). Из уравнения (28) следует, что $n_1<2$. Единственным целочисловым решением, удовлетворяющим этим неравенствам, является $n_1=1$. Соответственно $\beta n_2=1$, откуда следует, что при $\beta<1$ $n_2>1$. Единственным решением этого неравенства, имеющим физический смысл, является $n_2=2$.

Механизм $O_2e^1_{eq}ppe^2$ (один из механизмов, который согласуется с экспериментальными данными), будет иметь вид

$$E + O_2 \overset{K_S}{\rightleftarrows} EO_2 \qquad EO_2 + e^- \overset{K(\varphi)}{\rightleftarrows} EO_2^-$$

$$EO_2^- + H^+ \overset{K_1}{\rightleftarrows} EO_2^-H^+ \qquad EO_2^-H^+ + H^+ \overset{K_2}{\rightleftarrows} EO_2^-H_2^{2+}$$

$$EO_2^-H_2^{2+} + 2e^- \xrightarrow{k(\varphi)} EO^- + H_2$$

+ быстрые стадии

Достаточно необычным представляется двухэлектронный перенос электронов с электрода на активный центр фермента в стадии, определяющей скорость процесса. Однако наличие двухэлектронной стадии в механизме действия лакказы согласуется с результатами структурных исследований, согласно которым активный центр фермента содержит двухэлектронный акцептор, образуемый двумя ионами меди [63, 64].

Была исследована кинетика окисления кислородом в растворе ряда органических и неорганических субстратов данного фермента [81]. При этом изучена зависимость скорости гомогенного окисления в растворе от концентрации фермента, субстратов и ионов водорода.

Результаты кинетического анализа, основанного на изучении электрохимической кинетики катодного восстановления кислорода и на исследовании стационарной кинетики катализа лакказой реакции окисления органических и неорганических доноров, укладываются в схему:

$$E + O_2 \overset{K_S}{\rightleftarrows} EO_2 \qquad (30)$$

$$EO_2 + e^- \overset{\text{быстро}}{\rightleftarrows} EO_2^- \qquad (31)$$

$$EO_2^- + H^+ \overset{pK_a \approx 5,5}{\rightleftarrows} EO_2^-H^+ \qquad (32)$$

$$EO_2^-H^+ + H^+ \overset{pK_a \approx 5,5}{\rightleftarrows} EO_2^-H_2^{2+} \qquad (33)$$

$$EO_2^-H_2^{2+} + 2e^- \xrightarrow[\text{электрохим.}]{k_{lim}} EO^- + H_2O \qquad (34)$$

$$EO^- + H^+ \overset{pK_a \approx 5,5}{\rightleftarrows} EO^-H^+ \qquad (35)$$

$$EO^-H^+ + H^+ \overset{pK_a \approx 5,5}{\rightleftarrows} EO^-H_2^{2+} \qquad (36)$$

$$EO^-H_2^{2+} \xrightarrow{k \approx 10^2\ c^{-1}} (EO^-H_2^{2+})^* \qquad (37)$$

$$[EO^-H_2^{2+}]^* \xrightarrow{\text{быстро}} E + H_2O \qquad (38)$$

Стадии (30)—(34) предложены на основании проделанного электрохимического анализа, стадии (35)—(38) — из анализа данных о кинетике гомогенного окисления лакказой субстратов — доноров электрона. Сопоставление кинетических результатов с данными о составе и структуре активного центра лакказы позволяет представить молекулярный механизм восстановления кислорода с помощью данного фермента. Этот механизм является в определенной степени гипотетическим, однако создание такого рода молекулярных моделей на различных этапах исследования совершенно необходимо.

В работах [63, 64] показано, что активный центр лакказы включает четыре иона меди трех типов. При этом два иона меди третьего типа объединены и представляют собой двухэлектронный донор — акцептор. Принципиально важным результатом

Схема 1

$$Cu^{2+}\,\overset{B}{\underset{B}{}}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\,Cu^{2+}\xrightarrow[(30)]{O_2}Cu^{2+}\,\overset{B}{\underset{B}{\dot{O}-\dot{O}}}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\,Cu^{2+}\xrightarrow[(31)]{e^-}Cu^{+}\,\overset{B}{\underset{B}{\bar{O}-\dot{O}}}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\,Cu^{2+}$$

$$Cu^{2+}\,\overset{B}{\underset{B}{\bar{O}-\dot{O}}}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\,Cu^{2+}\underset{-2H^+\ (32),(33)}{\overset{2H^+}{\rightleftarrows}}Cu^{2+}\,\overset{BH^+}{\underset{BH^+}{\bar{O}-\dot{O}}}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\,Cu^{2+}\xrightarrow[(34)]{2e^-}Cu^{2+}\,\overset{BH^+}{\underset{BH^+}{\bar{O}-\dot{O}}}\begin{matrix}Cu^{+}\\Cu^{+}\end{matrix}\Big|\,Cu^{2+}\xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\longrightarrow Cu^{2+}\,\overset{B}{\underset{B}{\bar{O}}}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\,Cu^{2+}\underset{-2H^+\ (35),(36)}{\overset{2H^+}{\rightleftarrows}}Cu^{2+}\,\overset{BH^+}{\underset{BH^+}{\bar{O}}}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\,Cu^{2+}\xrightarrow[(37)]{}Cu^{2+}\,\overset{BH^+}{\underset{BH^+}{\bar{O}}}\,Cu^{2+}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\xrightarrow[(38)]{e^-}$$

$$\longrightarrow Cu^{2+}\,\overset{BH^+}{\underset{BH^+}{\bar{O}}}\,Cu^{+}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\xrightarrow[-H_2O]{}Cu^{2+}\,\overset{B}{\underset{B}{}}\begin{matrix}Cu^{2+}\\Cu^{2+}\end{matrix}\Big|\,Cu^{2+}$$

является обнаружение участия в механизме катализа двух ионогенных групп с близкими (одинаковыми) $pK_a \approx 5{,}5$. По-видимому, эти ионогенные группы представляют собой два основания B, входящие в активный центр фермента. Структуру активного центра в этом случае можно представить в виде

$$Cu_I^{2+}\ \begin{matrix}B\ Cu_{III}^{2+}\\ B\ Cu_{III}^{2+}\end{matrix}\Big]\,Cu_{II}^{2+} \qquad (39)$$

Возможная схема молекулярных превращений, происходящих в активном центре фермента в процессе каталитического акта восстановления кислорода, соответствующая кинетической схеме (30)—(38), представлена на схеме 1. Стадия (31), представляющая собой одноэлектронное восстановление активного центра фермента, возможно, необходима для того, чтобы «упрочить» комплекс кислорода с активным центром. Стадии (32), (33), (35), (36) отражают стадии протонирования оснований, входящих в активный центр фермента. Два одинаковых, симметричных основания в механизме катализа оксидазой играют принципиально важную роль. С одной стороны, они в протонированной форме облегчают перенос электронов с донора (электрода) на двухэлектронный акцептор, с другой — ускоряют транспорт электронов и являются донорами двух протонов на стадии образования воды.

Из кинетических данных следует, что механизм катализа включает образование промежуточной частицы типа $EO^-$ (34). Данная частица была зарегистрирована независимо при исследовании ЭПР-спектров фермента [64], что служит одним из подтверждений справедливости предложенной кинетической схемы и механизма.

Стадия (37) представляет собой некоторое структурное изменение активного центра фермента. Возможно, что стадия характеризует конформационное изменение, сопровождающееся



стехиометрической заменой двухэлектронного акцептора на одноэлектронный в непосредственной близости от активированного атома кислорода.

Таким образом, проведенное исследование кинетики катализа лакказой в электрохимическом режиме и в результате изучения стационарной скорости окисления различных субстратов позволило постулировать детальную экспериментальную обоснованную молекулярную картину действия катализатора.

## 3.7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА

Возможности применения ферментативных электрокаталитических реакций достаточно привлекательны.

Перспективно использование ферментов как катализаторов переноса электрона в электрохимических элементах, осуществляющих преобразование химической энергии в электрическую. Попытки создания такого рода систем известны. Например, в работах [82, 83] изучали свойства анода на основе иммобилизованной на платину глюкозооксидазы. Топливный элемент, использующий в качестве топлива глюкозу, а в качестве окислителя — кислород, растворенный в крови, предполагается применить для электростимуляции сердечной деятельности [84].

Разработка электрохимических преобразователей энергии может происходить двумя путями [11]: использованием способности ферментов катализировать окисление различного рода органических субстратов (спирты, углеводы) (это позволяет надеяться разработать электрокатализаторы, окисляющие органические топлива) и созданием электрохимических преобразователей с высокими удельными характеристиками. Эффективность ферментов как катализаторов при решении ряда макрокинетических вопросов достаточна для реализации высоких скоростей реакции и высоких удельных мощностей систем.

Статистический анализ констант скоростей различных окислительно-восстановительных процессов, катализируемых ферментами, показывает, что достаточно распространены процессы с $k_{кат}$ около $5\cdot10^2$ $c^{-1}$ (см. рис. 3.1). В соответствии с этим в ферментных системах могут быть достигнуты весьма высокие скорости реакций. Если, например, в систему введен фермент в концентрации $2\cdot10^{-3}$ $M$ (высокая, но вполне достижимая концентрация), то при «насыщении» фермента субстратом ($[S]_0 \gg K_M$) скорость процесса будет равна 1 моль/(л·с). Такая скорость переноса электронов соответствует «микротокам» общей величины $10^5$ А/л. Если при этом удалось бы реализовать процесс в макрокинетическом режиме и генерировать электрохимический потенциал на двух электродах с разностью потенциалов в один вольт, общая мощность такого преобразователя энергии соответствовала бы 100 кВт [11]. Полученные оценки предельных мощностей ферментных электрохимических преобразовате-

лей являются одним из стимулов для развития работ в области биоэлектрокатализа.

Перспективным представляется исследование биоэлектрокатализа гидрогеназами, системами ферментов, окисляющими метан и метанол, глюкозооксидазой, дегидрогеназами различных кислот, альдегидов, спиртов. Для разработки биокатода интересно исследовать ферменты, активирующие молекулярный кислород. Выше продемонстрированы возможности создания катода и анода на основе иммобилизованной лакказы и гидрогеназы. Создание биоэлектрохимических преобразователей энергии, имеющих параметры, приближающиеся к теоретически возможным значениям, сдерживается в настоящее время отсутствием достаточно больших количеств необходимых ферментных препаратов. Эта трудность с развитием инженерной энзимологии будет, безусловно, преодолена.

Высокая специфичность ферментов позволяет разрабатывать специфические детекторы на различного рода соединения для целей количественного анализа [85—94]. В подобных датчиках определение ведется путем регистрации появления или исчезновения какого-либо электрохимически активного соединения. Использование биоэлектрокаталитических эффектов на основе прямого переноса электронов между активным центром фермента и электродом может существенно упростить создание таких систем.

Важной представляется реализация электросинтетических возможностей иммобилизованных ферментов. При создании обратимых электродов на основе иммобилизованных ферментов удалось бы решить проблему биоспецифического электросинтеза. Сопряжение электродных и ферментативных процессов открывает весьма интересные возможности для электросинтеза *in vivo*. Проведение ферментативных электросинтетических процессов *in vivo* в принципе позволяет поставить задачу создания систем анаэробного дыхания и электропитания живых организмов — замкнуть энергетику метаболических циклов на электроэнергию.

Авторы выражают благодарность проф. В. А. Бендерскому за детальное обсуждение работы и ряд ценных замечаний.

## 3.8. ЛИТЕРАТУРА


1. **Mitchell P.** Chemiosmotic Coupling in Oxidation and Photozynthetic Phosphorilation. Bodmin, Glynn Res. Ltd., 1966. 78 p.
2. **Скулачев В. П.** Трансформация энергии в биомембранах. М., Наука, 1972. 477 с.
3. **Ленинджер А.** Биохимия. Пер. с англ./Под ред. А. А. Баева и Я. М. Варшавского. М., Мир, 1974. 957 с.
4. **Дженкс В.** Катализ в химии и энзимологии. Пер. с англ./Под ред. И. В. Березина. М., Мир, 1972. 467 с.
5. Enzyme engineering/Ed. by L. B. Wingard, N. Y. etc., Interscience Publ., 1972. 413 p.
6. **Messing R. A.** Immobilized enzymes for industrial reactors. N. Y. etc., Academic Press, 1975. 232 p.
7. Immobilized enzyme technology research and applications./Ed. by H. H. Weetall, S. Suzuki. N. Y. — L., Plenum Press, 1975. 570 p.
8. Иммобилизованные ферменты. Современное состояние и перспективы./Под ред. И. В. Березина, В. К. Антонова, К. М. Мартинека. М., Изд-во МГУ, 1976, т. 1, 296 с., т. 2, 387 с.
9. Успехи биоорганического катализа. Сб. статей. М., Изд-во МГУ, 1979, с. 285.
10. Applied Biochemistry and Bioengineering/Ed. by L. B. Wingard, E. Katchalski-Katzir, L. Goldstein. N. Y. etc., Academic Press, 1979, v. 2. 306 p.
11. **Березин И. В., Варфоломеев С. Д., Ярополов А. И. и др.** — ДАН СССР, 1975, т. 225, с. 105—108.
12. **Varfolomeev S. D., Yaropolov A. I., Berezin I. V. e. a.** — Bioelectrochem. Bioenerg., 1977, v. 4, p. 314—326.
13. **Varfolomeev S. D. e. a.** — In: Physico-Chemical Aspects of Electron Transfer processes in Enzyme Systems. Stockholm, 1977, IFIAS, p. 144—151.
14. **Варфоломеев С. Д.** — Итоги науки и техники. Сер. Биол. хим., М., ВИНИТИ, 1978, т. 12, с. 253—268.
15. **Березин И. В., Варфоломеев С. Д., Мартинек К.** — Усп. хим., 1974, т. 43, с. 835—862.
16. **Савин Ю. В., Варфоломеев С. Д., Березин И. В.** — ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 1408—1411.
17. **Varfolomeev S. D., Savin Yu. V., Berezin I. V.** — J. Mol. Cat., 1979, v. 5, p. 147—156.
18. **Cunningham L.** — Comp. Biochem., 1965, v. 16, p. 15—47.
19. **Уэстли Дж.** Ферментативный катализ. Пер. с англ./Под ред. В. А. Яковлева. М., Мир, 1972. 213 с.
20. **Dickens F.** — The Enzymes, 1951, v. 2, p. 624—655.
21. **Racker E.** — Adv. Enzymol., 1954, v. 15, p. 141—172.
22. **Barman T. E.** Enzyme Handbook. Berlin etc., Springer, 1969. 365 p.
23. **Полторак О. М., Чухрай Е. С.** Физико-химические основы ферментативного катализа. М., Высшая школа, 1971. 340 с.
24. **Березин И. В., Варфоломеев С. Д.** Биокинетика. М., Наука, 1979. 311 с.
25. **Басоло Ф., Пирсон Р.** Механизмы неорганических реакций. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Ермакова. М., Мир, 1971. 592 с.
26. **Денисов Е. Т.** Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971. 711 с.
27. **Eigen M., Hammes G. G.** — Adv. Enzymol., 1963, v. 25, p. 1—23.
28. **Блюменфельд Л. А.** Проблемы биологической физики. М., Наука, 1974. 257 с.
29. **Varfolomeev S. D., Berezin I. V.** — J. Mol. Cat., 1978, v. 4, p. 387—399.
30. **Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю.** Вращающийся дисковый электрод. М., Наука, 1972. 312 с.
31. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967. 357 с.
32. **Иванов И. Д., Рахлеева Е. Е.** Полярография структуры и функции биополимеров. М., Наука, 1968. 344 с.
33. **Kuznetsov B. A.** Proceeding III International Symposium Bioelectrochemistry. Julich, 1975, p. 65—66.
34. **Betso S., Klapper M., Andersoon L.** — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 8197—8205.
35. **Киселев Б. А. и др.** — Биофизика, 1976, т. 23, с. 35—39.
36. **Scheller F. e. a.** — Biochem. Biophys. Acta, 1975, v. 412, p. 157—167.
37. **Yaropolov A. I., Tarasevich M. R., Varfolomeev S. D.** — Bioelectrochem. Bioenerg., 1978, v. 5, p. 18—24.
38. **Kuznetsov B. A., Shamakovich G. P., Mestechkina N. M.** — Ibid., 1977, v. 4, p. 512—521.
39. **Kuznetsov B. A., Mestechkina N. M., Shumakovich G. P.** — Ibid., 1977, v. 4, p. 1—8.
40. **Шумакович Г. П.** Канд. дис. М., Ин-т биохимии АН СССР им. А. Н. Баха, 1980.
41. **Полторак О. М., Чухрай Е. С., Пряхин А. Н.** — В кн.: Успехи биоорганического катализа. М., Изд-во МГУ, 1979, с. 57—104.
42. **Полторак О. М., Пряхин А. Н.** — Вестн. Моск. ун-та, Сер. хим., 1975, № 5, с. 544—553.
43. **Шайтан К. В., Полторак О. М.** — Там же, Сер. хим., 1978, № 4, с. 485—488.

44. Тарасевич М. Р. и др. — Электрохимия, 1977, т. 13, с. 892—896.
45. Suzuki S. e. a. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 3246—3252.
46. Tarasevich M. R., Bogdanovskaya V. A. — In: Physico-chemical Aspects of electron transfer processes in enzyme systems. Stocholm, 1977, IFIAS, p. 119—123.
47. Varopolov A. I., Varfolomeev S. D., Berezin I. V. e. a. — FEBS — Letters, 1976, v. 71, p. 306—308.
48. Ярополов А. И. Канд. дис. М., МГУ им. М. В. Ломоносова, 1978.
49. Ярополов А. И., Маловик В., Варфоломеев С. Д. и др. — ДАН СССР, 1979, т. 249, с. 1399—1402.
50. Варфоломеев С. Д., Бачурин С. О., Алиев К. В. и др. — Там же, 1978, т. 239, с. 100—103.
51. Варфоломеев С. Д., Бачурин С. О., Осипов И. В. и др. — Второе Всесоюзное совещание по электрокатализу. М., Наука, 1978, с. 53.
52. Кулис Ю. Ю., Швирцмикас Г.-Ю. С. — ДАН СССР, 1979, т. 245, с. 137—140.
53. Varfolomeev S. D., Bachurin S. O., Ali Nagui — J. Mol. Cat., 1980, v. 9, p. 223—226.
54. Elasson R. M., Edsberg R. L. — Can. J. Chem., 1972, v. 35, p. 646—657.
55. Варфоломеев С. Д., Бачурин С. О., Тоай Ч. Д. — Мол. биол., 1977, т. 11, с. 423—431.
56. Варфоломеев С. Д., Бачурин С. О., Тоай Ч. Д. и др. — Мол. биол., 1978, т. 12, с. 63—82.
57. Thornelly R. M. — Biochim. Biophys. Acta, 1974, v. 333, p. 487—496.
58. Богдановская В. А., Варфоломеев С. Д., Тарасевич М. Р. и др. — Электрохимия, 1980, т. 16, с. 763—768.
59. Watanabe M., Deranathan M. A. V. — J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, p. 615—619.
60. Богдановская В. А., Бурштейн Р. Х., Тарасевич М. Р. — Электрохимия, 1977, т. 7, с. 1011—1015.
61. Дамьянович А. — В кн.: Современные проблемы электрохимии. Сб. статей. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Колотыркина. М., Мир, 1971, с. 345—446.
62. Березин И. В., Побочин А. С., Куприянов В. В. и др. — Биоорган. химия, 1977, т. 3, с. 989—997.
63. Malmström B. G., Andreasson L.-E., Reinhammar B. — In: The Enzymes./Ed. by P. D. Boyer. New York, Academic Press, 1974, v. 12, p. 507—579.
64. Andreasson L.-F., Reinhammar B. — Biochim. Biophys. Acta, 1976, v. 445, p. 579—597.
65. Березин И. В., Богдановская В. А., Варфоломеев С. Д. и др. — ДАН СССР, 1978, т. 240, с. 615—619.
66. Bogdanovskaya V. A., Varfolomeev S. D., Tarasevich M. R. e. a. — Electroanal. Chem. Bioelectrochem. Bioenerg., 1979, v. 104, p. 393—403.
67. Goodings E. P. — Chem. Soc. Rev., 1976, v. 55, p. 95—110.
68. Hartel M. e. a. — Angew. Macromol. Chem., 1973, v. 29, p. 307—312.
69. Baughman R. H. e. a. — In: Molecular Metals/Ed. by W. E. Hatfeeld. N. Y., Plenum Press, 1979, p. 187—201.
70. Органические полупроводники./ /Под ред. В. А. Каргина. М., Наука, 1968. 435 с.
71. Берлин А. А., Гейдрих М. А., Давыдов Б. Э. и др. Химия полисопряженных соединений. М., Химия, 1972. 342 с.
72. Fley D. D. — J. Polymer Sci., Part. C., Symposia, 1967, v. 17, p. 78.
73. Бачурин С. О., Варфоломеев С. Д., Тысячная И. В. и др. — ДАН СССР, 1980, т. 253, с. 370—378.
74. Березин И. В., Варфоломеев С. Д., Давыдов Б. Э. и др. А. с. 707245, 1979 г. (СССР).
75. Березин И. В., Варфоломеев С. Д., Давыдов С. Э. и др. А. с. 407244, 1979 г. (СССР).
76. Бачурин С. О. Канд. дис. М., МГУ им. М. В. Ломоносова, 1980.
77. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. Пер. с англ./Под ред. Н. М. Эмануэля. М., Мир, 1966. 312 с.
78. Алиев К. В., Бачурин С. О., Березин И. В. и др. А. с. 707243, 1979 г. (СССР).
79. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. Л., Химия, 1974. 567 с.
80. Кришталик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М., Наука, 1979. 244 с.
81. Naqui Ali, Varfolomeev S. D. — FEBS-Letters, 1980, v. 113, p. 157—160.
82. Wingard L. B., Lin C. C., Nagda N. L. — Biotechnol. Bioengin., 1971, v. 13, p. 629—639.
83. Lahoda R. J., Lin C. C., Wingard L. B. — Ibid., 1975, v. 171, p. 413—422.
84. Wolfson S. K. e. a. — In: Biomedical Application of Immobilized Enzymes and Proteins. New York/Ed. by T. MS. Chang, 1977, v. 1, p. 377—392.
85. Aizawa M., Karube J., Suzuki S. — Anal. Chem. Acta, 1974, v. 69, p. 431—435.
86. Aizawa M., Jkarigama J., Suzuki S. — J. Solid-phase Biochem., 1976, v. 1, p. 249—252.
87. Aizawa M., Jkarigama J., Suzuki S. — Ibid., p. 197—203.
88. Aizawa M., Suzuki S., Kuto M. — Biochim. Biophys. Acta, 1976, v. 444, p. 886—895.
89. Bauman E. K. e. a. — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 1378—1387.
90. Guilbault G. G., Kramer D. N. — Ibid., p. 1675—1682.
91. Malinauskas A., Kulis J. — Biotechnol. Bioengin., 1978, v. 20, p. 769—774.
92. Malinauskas A., Kulis J. — Anal. chim. Acta, 1978, v. 98, p. 31—38.
93. Kulis J. J., Svirmickas G.-J. S. — Ibid., 1979, v. 109, p. 55—60.
94. Kulis J. J., Svirmickas G.-J. S. — Ibid., 1980, v. 117, p. 115—120.

## ENZYMATIC CATALYSIS OF ELECTRODE REACTIONS

*S. D. Varfolomeev, I. V. Berezin*

### Summary

The paper describes theoretical and experimental basis for constructing electrocatalysts based on immobilized enzymes. High-rate enzymatic electron — transfer reactions in solutions and heterogeneous systems are analyzed. Macrokinetics of electrocatalysis with enzyme anchored to equiaccessible surface electrodes is discussed, and expressions interrelating the electrode potential and the current output, on the one hand, and the kinetic and microkinetic characteristics of the system, on the other, are derived.

The electron transfer from the enzyme active center to the conducting matrix is discussed. Three mechanisns are considered: the direct electron transfer mechanism, the mechanism involving intermediate carriers (mediators) and the mechanism based on semiconductive organic matrixes.

The hydrogen electrode with immobilized hydrogenase, the oxygen electrode with immobilized oxydase, the properties of conductive and semiconductive matrixes for enzyme immobilization are discussed.

The principles of electrochemical kinetics for the inverstigation of mechanisms of enzymatic reactions are considered.

The technological potential of immobilized enzyme electrocatalysis is surveyed (bioelectrochemical fuel cells, biophotolysis of water, specific electrosynthesis, biochemical sensors).

УДК 542.941 : 542.97

# 4. КАТАЛИЗ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА

*В. М. Грязнов*

Университет дружбы народов им. П. Лумумбы

Каталитические реакции с поглощением или выделением водорода играют важную роль во многих отраслях промышленности: химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической, медицинской, пищевой. Дегидрирование парафинов нефти позволяет получать мономеры каучука и других синтетических материалов. Дегидроциклизация парафинов приводит к ароматическим углеводородам, необходимым для производства красителей и многих других продуктов тонкого органического синтеза. Повышение содержания ароматических углеводородов в бензине путем дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов улучшает его октановое число. Уберечь бензин от осмоления позволяет селективное гидрирование диеновых углеводородов в олефиновые. Гидрирование тройной связи до двойной — необходимый этап производства витаминов, душистых веществ и других ценных продуктов. Эти примеры, конечно, не охватывают всего разнообразия применений каталитического гидрирования и дегидрирования. Исследования этих процессов наряду с практически важными результатами дали ценную информацию о связи реакционной способности многих веществ с их строением, о свойствах различных катализаторов, главным образом гетерогенных, видах адсорбции водорода на них и др.

За последнее время увеличилось число работ, направленных на повышение эффективности и селективности процессов гидрогенизации и дегидрогенизации за счет переноса водорода с участием катализатора. Любой металлический катализатор гидрирования участвует в переносе водорода из газовой смеси или из жидкости, адсорбируя молекулы водорода и активируя их для реакции чаще всего путем диссоциации на атомы. Напротив, на любом катализаторе дегидрирования атомы водорода отделяются от превращаемых молекул и рекомбинируют. Специфика процессов переноса водорода, которые обсуждены в настоящем обзоре, обусловлена сорбцией водорода по меньшей мере в приповерхностном слое катализатора. Она изменяет свойства катализатора, поскольку металлический катализатор становится системой металл — водород. Кроме того, атомы водорода, переходящие из приповерхностного слоя этой системы на поверхность, могут быть иначе поляризованы, чем возникающие при адсорбции молекул водорода.

Если катализатор активен для дегидрирования какого-либо вещества и удерживает образующийся водород в состоянии, активном для гидрирования другого вещества, то даже при невысокой растворимости водорода в катализаторе эти две реакции могут сопрягаться, ускоряя друг друга. Такая функция катализатора проявляется тем сильнее, чем выше скорость процессов переноса водорода между реагентами и катализатором. Если же растворимость и коэффициент диффузии водорода в катализаторе значительны, то возможен перенос водорода через макроскопические слои катализатора. Катализатор, одновременно являющийся мембраной, проницаемой для водорода, качественно отличается от ранее известных катализаторов гидрирования и дегидрирования.

Перенос водорода через мембранный катализатор, на поверхности которого адсорбированы молекулы гидрируемого вещества, имеет ряд преимуществ перед обычным способом проведения такой реакции, поскольку в этом случае катализатор является постоянным источником высокоактивного водорода *in statu nascendi*. Кроме того, концентрацию водорода на поверхности мембранного катализатора можно изменять в известных пределах независимо от концентрации гидрируемого вещества. Если на всей поверхности мембранного катализатора поддерживать одинаковую и малую концентрацию водорода (с обычными катализаторами это невозможно), создаются оптимальные условия для получения ценных продуктов неполной гидрогенизации, термодинамически неустойчивых в присутствии водорода. Доказана возможность стереоспецифического гидрирования на мембранных катализаторах.

Удаление через мембранный катализатор водорода, образующегося при дегидрировании, повышает скорость и селективность этого процесса благодаря подавлению обратной реакции и некоторых побочных реакций. Не менее важно, что водород, прошедший через мембранный катализатор из палладиевого сплава, содержит лишь миллионные доли процента примесей. Именно такой чистоты водород необходим для производства полупроводников и специальных марок сталей.

Наиболее полно преимущества мембранных катализаторов проявляются при использовании очень чистого и высокоактивного водорода, удаляемого из зоны дегидрирования, для проведения реакций с присоединением водорода на другой поверхности того же катализатора. При таком, открытом в 1964 г., сопряжении каталитических реакций на мембранном катализаторе увеличиваются их скорости и выходы целевых продуктов; эндотермический процесс осуществляется за счет процесса, идущего с выделением тепла. От переноса водорода между донором и акцептором, находящимися в одном объеме, сопряжение реакций на мембранных катализаторах выгодно отличается тем, что вещества, участвующие в разных реакциях, не смешиваются.

Сравнение различных способов переноса водорода к превращаемым молекулам или от них с помощью гетерогенных катализаторов, проведенное в данном обзоре, показывает, что

на мембранных катализаторах скорость и селективность реакций выше, чем в обычных реакциях гидрирования или дегидрирования.

Исследования водородопроницаемых мембранных катализаторов дают ценные сведения о видах адсорбции реагентов на катализаторах, о кинетике и механизме реакций гидрирования и дегидрирования в открытых системах. Совокупность полученных данных представляет собой научную основу для создания принципиально новых технологических процессов, малооперационных, менее энергоемких, чем существующие, и практически безотходных благодаря высокой селективности мембранных катализаторов.

Мембранные катализаторы из палладиевых сплавов обладают высокой механической прочностью и коррозионно устойчивы, что устраняет потери драгоценных металлов, неизбежные при использовании гораздо менее прочных скелетных и нанесенных катализаторов, а также загрязнение частицами катализатора или носителя продуктов реакции. Эти преимущества мембранных катализаторов особенно важны при получении фармацевтических препаратов и других особо чистых веществ. В реакторе с мембранным катализатором можно проводить несколько технологических стадий. Например, четыре стадии получения витамина $K_4$ — гидрирование 2-метилнафтохинона-1,4, отфильтровывание катализатора от продуктов гидрирования, очистка продуктов и их ацетилирование — заменяются одной операцией. Кроме того, процесс гидрирования из периодического становится непрерывным. По всем этим причинам проницаемые для водорода мембранные катализаторы и проводимые на них энергосберегающие высокоизбирательные процессы внесут важный вклад в решение проблемы рационального и комплексного использования нефти, природного газа и другого невосполнимого природного сырья, а также в сохранение экологического равновесия на нашей планете.

## СОДЕРЖАНИЕ



## 4.1. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ С УЧАСТИЕМ ОДНОГО РЕАГЕНТА

Семьдесят лет назад было обнаружено [1], что на палладиевой черни при комнатной температуре гидрирование диметилового эфира тетрагидротерефталевой кислоты сопряжено с его дегидрированием:

3 [$COOCH_3$ / $COOCH_3$] → 2 [$COOCH_3$ / $COOCH_3$] + [$COOCH_3$ / $COOCH_3$]

Позднее наблюдали аналогичные превращения дигидронафталина [2], а также циклогексадиена, циклогексена [3, 4]:

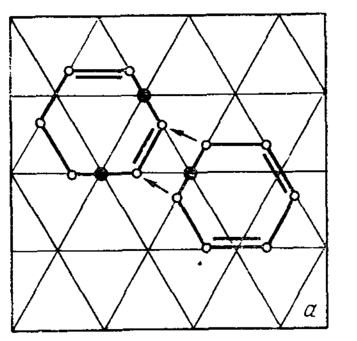
2 → + (1)

3 → 2 + (2)

и многих других соединений с непредельной связью в цикле или в боковой цепи.

Эти реакции рассматривались [2] как двухстадийные (дегидрирование и гидрирование) с участием в них твердого раствора водорода в палладии. Однако ни образование твердого раствора, ни наличие двух стадий доказано не было.

В 1929 г. А. А. Баландин [5] предложил схемы превращений циклогексадиена и циклогексена соответственно на одном и двух триплетах (черные кружки) атомов поверхности металла, показанных на рис. 4.1.



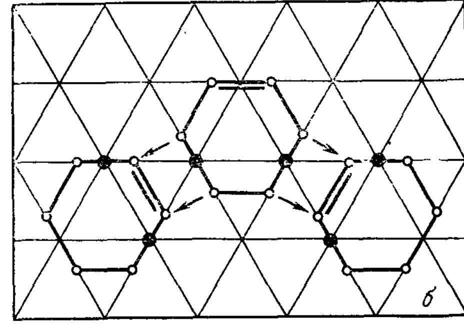




*Рис. 4.1.* Схемы перераспределения водорода между молекулами циклогексадиена (*а*) и циклогексена (*б*) по [5].

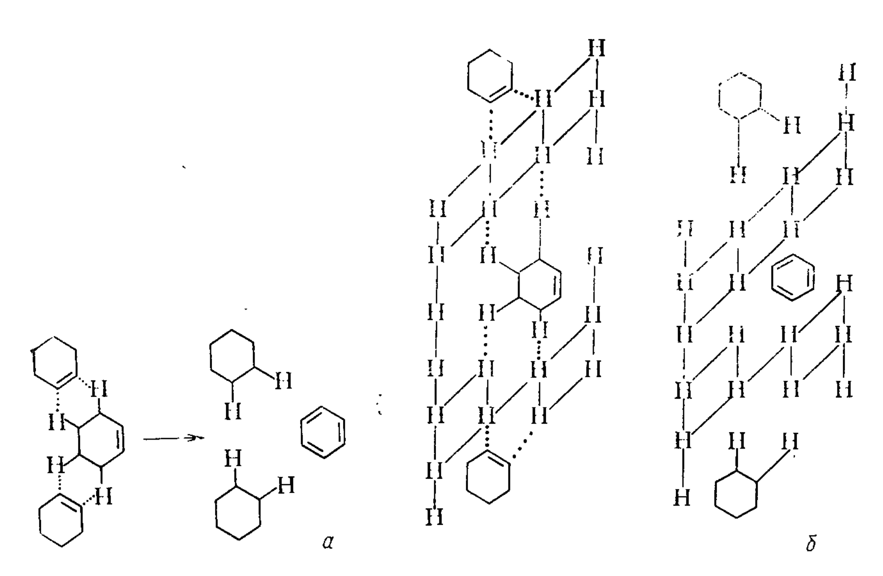


*Рис. 4.2.* Схемы перераспределения водорода в циклогексене по [7].

Как видно, атомы водорода переходят (показано стрелками) непосредственно из одной молекулы в другую. Модели [5] позволили объяснить многие экспериментальные данные: отсутствие выделения водорода при реакциях (1) и (2), более высокую скорость (1) вследствие большей вероятности наличия на поверхности катализатора одиночных триплетов, чем их пар в определенной ориентации и др.

Двадцать лет спустя новые данные о реакции (2) были объяснены [6] с помощью механизма, который включал стадии дегидрирования и гидрирования, но с оговоркой, что выделение водорода в этой реакции невозможно. Однозначных доказательств такого механизма не было, и еще через пять лет реакцию (2) снова стали трактовать [7] как одновременный переход четырех атомов водорода от одной молекулы циклогексена к двум другим согласно схемам, одна из которых (рис. 4.2, *а*) очень близка к модели [5], а в другой учтено наличие хемосорбированных атомов водорода на катализаторе (рис. 4.2, *б*).

Для объяснения того факта, что в ходе (2) при этих условиях водород не выделяется, вводили предположение о постоянстве концентрации H на поверхности катализатора.

Исследования адсорбции водорода и паров углеводородов на пленках платины, изменений электропроводности этих пленок в ходе адсорбции и каталитических превращений показали [8], что даже при комнатной температуре непрочная (удаляемая при откачивании) адсорбция циклогексена и циклогексадиена сопровождается выделением водорода, а циклогексан не дегидрируется. Было установлено также [9], что с увеличением количества паров циклогексена или циклогексадиена, впущенных в сосуд с пленкой платины, количество образовавшегося водорода проходит через максимум. Это означает, что при малой концентрации циклогексена или циклогексадиена преобладает их дегидрирование, а при увеличении концентрации быстрее происходит гидрирование. Такое изменение соотношения скоростей дегидрирования и гидрирования обусловлено, вероятно, блокировкой образующимся бензолом преимущественно тех участков поверхности катализатора, на которых происходит дегидрирование. Действительно, удаление продуктов реакции резко увеличивает выход водорода, а введение паров бензола, который практически не гидрируется при комнатной температуре, понижает выход водорода. Аналогичные результаты дали опыты с пленками палладия. При определенных условиях превращения циклогексена и циклогексадиена на пленках платины и палладия не сопровождались ни выделением, ни поглощением водорода.

Совокупность этих данных не оставляет сомнений в том, что на палладии и платине перераспределение водорода в циклогексадиене происходит не путем прямого межмолекулярного переноса атомов водорода, а через стадии дегидрирования и гидрирования.

Пленки палладия и платины, полученные возгонкой в вакууме при одинаковых условиях и практически не содержавшие водорода, показали существенно разную каталитическую активность в отношении превращений циклогексена и циклогексадиена [11]. На пленках палладия при 293 К получались продукты, соответствующие уравнениям (1) и (2), а на пленках платины только при температурах выше 473 К происходило главным образом дегидрирование циклогексена и циклогексадиена. На основании этих и литературных данных [1, 12—14] о преимуществах палладия перед другими металлами как катализатора перераспределения водорода было высказано представление [15], что указанный процесс есть сочетание реакций дегидрирования и гидрирования, взаимная компенсация которых облегчается при сохранении водорода, отщепляемого от дегидрируемых молекул, на катализаторе в активной для гидрирования форме. Это представление, как будет видно из следующего раздела, применимо не только к металлическим катализаторам, но и к оксидам и сульфидам.

## 4.2. ПЕРЕНОС ВОДОРОДА ОТ ДОНОРА К АКЦЕПТОРУ ПРИ КОНТАКТЕ ИХ СМЕСИ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРА

Перенос водорода между донором и акцептором, которые являются разными веществами, называют гидрированием — дегидрированием или гидрированием с переносом водорода. Последний термин начали использовать раньше, чем появились работы по катализу на мембранах, проницаемых для водорода.

В связи с этим следует отличать перенос водорода от донора к акцептору при контакте их смеси с одной поверхностью катализатора от реакций с переносом водорода через катализатор, на одной поверхности которого превращается только донор, а на другой — только акцептор водорода. Эти существенно разные процессы сближает упомянутая выше способность приповерхностного слоя пленки или гранулы, например, палладия участвовать в переносе водорода от донора к акцептору. Именно поэтому палладиевая чернь и палладий на носителях являются наиболее активными катализаторами сопряженного дегидрирования — гидрирования.

В качестве донора водорода в лабораторной практике из неорганических веществ часто применяют гидразин, а из органических — циклогексен (после того как было показано [16], что в тетрагидрофурановом растворе циклогексена вещества с двойными и тройными связями гладко гидрируются на палладиевой черни при 338 К). Примером высокой селективности гидрирования при сопряжении может служить насыщение экзоциклической двойной связи молекулы стероида при сохранении его эндоциклической двойной связи [17]. Донором водорода служил циклогексен, катализатором — 5%-ный палладированный уголь. О широком применении сопряженного гидрирования свидетельствует то, что обзор [18], посвященный реакциям только с органическими донорами водорода, охватывает более 500 статей. В этом обзоре отмечена особая роль палладия как катализатора сопряженного дегидрирования — гидрирования. Например, платиновая чернь и родий на угле, являющиеся активными катализаторами гидрирования двойных связей водородом, не гидрируют их при тех же условиях даже с активным донором водорода, а палладий оказывается активным. Основываясь на представлениях [15], это легко объяснить меньшей, чем у палладия, способностью платины и родия сорбировать водород.

Перенос водорода от донора к акцептору с участием поверхности катализатора позволяет уменьшить термодинамические и кинетические ограничения реакций дегидрирования. Например, связывание этиленом части водорода, образующегося в ходе дегидрирования *н*-бутана на алюмохромовом катализаторе, привело [19] к увеличению выхода дивинила до 16,4%, наблюдающегося без добавок этилена, т. е. без сопряжения. Добавление к изобутану до 4% (масс.) этилена увеличило [20] выход изобутилена на катализаторе К-5 с 43,2 до 51,2%. При увеличении содержания этилена до 7,8% выход изобутилена не возрастал, а в опытах по дегидрированию *н*-бутана суммарный выход бутенов и бутадиена проходил через максимум (35,9%) при добавлении 3,4% этилена. В последнем случае приращение выхода продуктов дегидрирования превышает стехиометрически возможное при полном потреблении выделившегося водорода на гидрирование этилена. При дегидрировании изобутана этого не наблюдается.



При дегидрировании этилбензола на катализаторах $Pd/Al_2O_3$ и $Pt/Al_2O_3$ выход стирола также увеличивается при добавлении этилена [21], но активность этих катализаторов убывала быстрее, чем оксидных или хромита меди. Авторы [21] высказали предположение, что наблюдается непосредственный перенос атомов водорода от молекулы донора к молекуле акцептора согласно модели [5], но доказательств не привели. Однозначные доказательства справедливости двухстадийного механизма переноса водорода были недавно получены [22] в результате изучения дегидрирования этилбензола с нитробензолом в качестве акцептора водорода. Катализатором служил порошок полинафтахинона, термообработанный при 613 К на воздухе, после чего он стал нерастворимым в воде и в органических жидкостях. При подаче на катализатор только паров этилбензола в токе гелия карбонильные группы полинафтолхинона превращаются в гидроксильные, но степень дегидрирования этилбензола за 20 мин падает до нуля. После этого пропускаемый над катализатором нитробензол гидрируется в анилин, но его выход постепенно снижается до нуля по мере перехода гидроксильных групп катализатора в карбонильные. Если же на катализатор поступает смесь этилбензола и нитробензола, то стадии переноса атомов водорода от их донора к карбонильным группам $>C{=}O$ катализатора и от гидроксильных групп $>C{-}OH$ катализатора к акцептору водорода сопрягаются, что имеет место и при перераспределении водорода в циклоолефинах на совсем других катализаторах — палладии и платине [9].

Сопряженное с дегидрированием ментана и других терпенов гидрирование коричной кислоты, а также ненасыщенных кетонов происходит на палладированном угле [23] более селективно, чем с молекулярным водородом. На скелетном никеле за счет дегидрирования изопропанола прогидрированы с высокими выходами фенол в циклогексанол [24, с. 123] и дифенилметан в фенилциклогексилметан [25]. При шестидесятикратном избытке изопропанола как донора водорода гидрирование бензола на палладированном угле при 333 К протекает с образованием циклогексена, а с катализаторами палладий на оксиде алюминия и платина на угле получается циклогексан [26, с. 158].

Пропускание смеси циклогексан — тиофен (10 : 1) при температуре 698 К и давлении $10^5$ Па над осерненным катализатором с 3% кобальта и 8% молибдена на оксиде алюминия приводит лишь к слабому переносу водорода от донора к акцептору [27]. Повышение содержания кобальта в катализаторе резко уменьшает перенос водорода между молекулами циклогексана и тиофена, что согласуется с данными [28, 29], а увеличение активности по отношению к дегидрированию циклогексана путем введения в тот же катализатор хрома увеличивает скорость гидрогенолиза тиофена. Опыты с пердейтероциклогексаном показали, что его дегидрирование предшествует гидрогенолизу тиофена, т. е. в этом случае имеет место двухстадийный механизм.

Подобные результаты получены с сульфидом кобальта, который неактивен в отношении гидрирования бутадиена-1,3 в смеси с водородом [30], но ведет эту реакцию, когда атомный водород образуется в ходе дегидрирования циклогексадиена при 513 К [31]. В смеси бутадиена, циклогексадиена-1,4 и дейтерия (1 : 1 : 1) основное количество бутадиена и образующихся бутенов не дейтерированы. Следовательно, бутадиен гидрируется только протием, выделяющимся при дегидрировании циклогексадиена. Бутан не образуется, высока селективность гидрирования одной двойной связи бутадиена. Скорости превращений циклогексадиена-1,4 в циклогексан и циклогексадиен-1,3 уменьшаются при введении бутадиена сильнее, чем скорость образования бензола. В этих условиях не выполняется стехиометрическое уравнение (1): бензола получается в 1,5—2 раза больше, чем циклогексена, что было объяснено адсорбционной конкуренцией бензола и циклогексадиена, т. е. так же, как в работе [9].

В полном соответствии с выводами [9] о раздельных стадиях дегидрирования и гидрирования при перераспределении водорода в циклогексадиене на платине и палладии находится следующее заключение [31]: атомы водорода, перешедшие из молекул циклогексадиена на поверхность катализатора, расходуются по трем путям: на гидрирование бутадиена, гидрирование циклогексадиена и рекомбинацию. Еще одним доводом в пользу механизма переноса водорода не прямо от молекул донора к молекулам акцептора, а с адсорбцией атомов водорода на поверхности катализатора авторы работы [31] считают одинаковое соотношение количеств бутена-2 и бутена-1, образующихся из бутадиена при использовании двух изомеров циклогексадиена в качестве доноров водорода. Если бы атомы водорода непосредственно переходили из молекулы циклогексадиена-1,3 в молекулу бутадиена, то преобладало бы 1,2-присоединение, приводящее к образованию бутена-1. С участием циклогексадиена-1,4 реализовалось бы 1,4-присоединение с образованием бутена-2. На сульфиде кобальта при температуре 513 К с увеличением степени превращения бутадиена от 5 до 70% соотношение концентраций бутена-2 и бутена-1 одинаково возрастало от 1 до 2 в опытах с обоими донорами. При 95% конверсии бутадиена указанное соотношение составляло 4,5 и 3,2 при использовании циклогексадиенов-1,4 и 1,3 соответственно, но эта область подробно не исследовалась. Равновесное соотношение бутен-2/бутен-1 при 513 К равно 7 и поэтому в отсутствие стереохимических ограничений, которые могут быть при прямом межмолекулярном переносе водорода, преобладающим продуктом гидрирования бутадиена является бутен-2.

Данные, приведенные в этом разделе, показывают, что на катализаторах самой различной природы сопряжение дегидрирования донора и гидрирования акцептора водорода происходит главным образом по двухстадийной схеме [9] с временной фиксацией атомов водорода на поверхности катализатора. Наиболее активны для этих процессов палладиевые катализаторы, которые не только адсорбируют, но и сорбируют атомы водорода, что облегчает компенсирование реакций дегидрирования и гидрирования [15]. Сопряжение этих процессов на поверхности катализатора позволяет проводить их при более мягких условиях, чем порознь, но получаются смеси, разделение которых часто затруднительно. Некоторые реакции гидрирования при сопряжении с дегидрированием идут более селективно, чем с участием газообразного водорода.

Другой формой интенсификации гидрирования является перенос водорода через катализатор.



## 4.3. ГИДРИРОВАНИЕ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ КАТАЛИЗАТОР

Способность насыщенного водородом палладия вести реакции восстановления известна более 100 лет [32]. Показано [33], что водород, извлекаемый из пленок палладия при температурах ниже комнатной, гидрирует низшие олефины быстрее, чем водород, поступающий из газовой фазы. Скорость гидрирования не лимитируется скоростью переноса водорода из объема пленки к ее поверхности [34]. После обработки водородом палладированного угля некоторые органические соединения гидрируются на нем и в отсутствие газообразного водорода [35]. Все эти данные указывают на участие сорбированного катализатором водорода в реакциях гидрирования. В результате изучения гидрирования этилена водородом, диффундирующим через палладиевую фольгу, был сделан вывод [36] о том, что в реакции участвуют как молекулы, так и атомы водорода. Однако на более обширном материале с использованием той же методики было показано [37], что механизм гидрирования этилена радикальный. Кинетические данные [38] о гидрировании этилена на поверхности палладиевой трубки в безградиентной системе согласуются с представлением о последовательном присоединении атомов водорода к молекуле этилена. Перенос водорода через стенки палладиевой трубки использовался [39, 40] при изучении механизма ряда гетерогенных каталитических реакций с участием водорода.

В работах [32—40] водород поступал в катализатор из газовой фазы. Другим источником водорода является электролиз воды на катоде, который проницаем для водорода и обладает каталитической активностью. Катоды из палладия, платины или железа использовали [41] для гидрирования диффундирующим через металл водородом бензохинона, метиленового голубого, олеиновой кислоты и нитробензола. В этих опытах мембраны из железа и палладия быстро выходили из строя, а платиновая оказалась устойчивее, и на ней скорость гидрирования

нитробензола в анилин при температуре 391 К достигла значительной величины 1,8 моль/(м$^2$·ч).

На внешней поверхности трубки из палладий-серебряного сплава, внутренняя поверхность которой служила катодом для электролитического получения водорода, гидрировали циклогексен [42]. Аналогичным способом на стенках палладиевой пробирки проводили гидрирование этилена [43, 44] и ацетилена [45]. Подача водорода через палладий увеличивала скорость реакции, причем гораздо сильнее в случае гидрирования ацетилена. В отличие от этого перенос водорода ни через гладкую, ни через покрытую палладиевой чернью палладиевую мембрану, которая являлась катодом, не увеличивал скорость гидрирования малеиновой кислоты [46].

Для выяснения вопроса о том, можно ли путем подачи атомного водорода придать непереходному металлу каталитическую активность в отношении гидрирования, сравнимую с активностью переходных металлов, в работе [47] изучали гидрирование циклогексена в статических условиях на золоченой внешней поверхности пробирки из сплава палладия с 23% серебра, внутрь которой подавали водород. При таких условиях реакция шла в 40 раз быстрее, чем при контакте смеси паров циклогексена и водорода в соотношении 1 : 2,6 с золоченой стороной пробирки, через стенки которой не поступал водород. Если же водород удаляли с золоченой поверхности, откачивая объем внутри пробирки, то образовавшийся циклогексан при 473 К превращался в циклогексен. Для последней реакции, как и для гидрирования циклогексена, оказалось необходимым присутствие хемосорбированного водорода на поверхности катализатора. При температуре 473 К и подаче водорода через катализатор часть циклогексена превращалась в бензол. Золото было выбрано, потому что оно является плохим катализатором гидрирования циклогексена при температурах от 423 до 623 К вследствие малой концентрации адсорбированных атомов водорода [48] и потому что предварительная адсорбция водорода ускоряет дейтероводородный обмен на золоте [49].

Гидрирование циклогексена при подаче водорода через золоченую пробирку из палладий-серебряного сплава и дегидрирование циклогексена при удалении водорода через этот катализатор было изучено [50] при различных давлениях водорода в зоне реакции. Скорость гидрирования циклогексена при таких условиях оказалась в десятки раз меньше скорости переноса водорода через мембранный катализатор [51]. На золоченой поверхности трубки из сплава палладия с 5,9% (масс.) никеля в проточно-циркуляционном режиме также наблюдалось [52] резкое увеличение скорости гидрирования циклогексена при замене подачи водорода в смеси с парами углеводорода на диффузию водорода через катализатор. В ходе гидрирования перенос водорода через мембранный катализатор происходит быстрее, чем при подаче вдоль золоченой поверхности при тех же условиях вместо паров циклогексена азота для удаления продиффундировавшего водорода. Это означает, что скорость присоединения атомов водорода к молекулам циклогексена превышает скорость рекомбинации атомов водорода. Без подачи водорода через катализатор циклогексен на золоченой поверхности претерпевает и дегидрирование, и гидрирование (рис. 4.3).

Как видно, при температурах ниже 380 К скорость гидрирования выше, чем скорость дегидрирования. Поскольку при дегидрировании 1 моль циклогексена до бензола выделяется 2 моль водорода, а гидрирование циклогексена в циклогексан требует только 1 моль водорода, можно ожидать десорбции избытка водорода. Однако этот процесс проявляется (см. кривую *3*) только при температурах выше 413 К, а водород удаляется через катализатор со скоростями, которые показаны кривой *4*. Таким образом, получено еще одно доказательство предположения о независимости протекания реакций дегидрирования и гидрирования циклогексена, скорости которых при определенных условиях оказываются равными. В данном случае это наблюдалось при 390 К.

Перенос водорода через катализатор оказывает существенное влияние и на реакции изомеризации, несмотря на то, что водород не входит в стехиометрические уравнения этих реакций. Например, бутен-1 или *транс*-бутен-2 в течение нескольких часов не изменялись при 573 К в контакте с наружными стенками пробирки из сплава палладия с 23% (масс.) серебра, когда объем пробирки откачивали. Как только внутрь пробирки впустили водород до давления $10^5$ Па, началась изомеризация, а после накопления водорода пошло гидрирование [53]. Прекращение подачи водорода через мембранный катализатор приводило к уменьшению скоростей этих реакций, а снижение давления водорода в зоне их протекания до $3 \cdot 10^3$ Па — к дегидрированию образовавшегося бутана в исходный углеводород и превращение в него же образовавшихся изомеров. Главным продуктом изомеризации бутена-1 был *транс*-бутен-2, а из него получался главным образом *цис*-бутен-2. Участие атомов водорода в процессах изомеризации бутенов истолковано согласно [54] тем, что к молекуле исходного углеводорода присоединяется атом Н, а возникающий радикал $\cdot C_4H_9$ теряет атом Н не от того углеродного атома, по которому прошло присоединение водорода.

Предварительная обработка водородом, а затем бутеном-1 при 603 К поверхности мембранного катализатора в виде пробирки из сплава палладия с 23% (масс.) серебра увеличивает селективность дегидрирования бутана в бутен-1 при выведении водорода через мембранный катализатор [55]. Этот «эффект матрицы» проявляется также при дегидрировании бутана преимущественно в *цис*-бутен-2 и в образовании последнего из *транс*-бутена-2.

На том же катализаторе наблюдали [56] гидрирование сопряженных двойных связей в ненасыщенных альдегидах, кето-

нах, нитрилах, эфирах. С меньшими выходами происходило гидрирование алкенов. Исследование было продолжено [57] с катализатором из сплава палладия с 25% (масс.) серебра в виде капилляра длиной 1,25 м.

При поступлении водорода сквозь стенки капилляра происходило полное гидрирование ацетилена в этан, бутена в бутан, акролеина в пропионовый альдегид, метилвинилкетона в метилэтилкетон, метилметакрилата в метилизобутират. Важным преимуществом мембранного катализатора перед нанесенными палладиевыми катализаторами явилось и то, что при его использовании не восстанавливались ни альдегидные, ни нитрильные группы. Полностью был превращен в ди-*трет*-бутилэтан ди-*трет*-бутилэтилен, гидрирование которого стерически затруднено.

Поверхностные концентрации водорода на мембранном катализаторе из сплава палладия с 5,9% (масс.) никеля, влияние на них адсорбции паров бензола и циклогексана изучали в работе [58]. Было показано, что проницаемость водорода через этот сплав мало зависит от адсорбции паров циклогексана, но сильно убывает при адсорбции паров бензола. Скорость гидрирования бензола, измеренная проточно-циркуляционным методом, оказалась различной при подаче водорода в смеси с парами бензола и через мембранный катализатор, хотя парциальные давления исходных веществ и температура были одинаковыми. Это указывает на отсутствие равновесия между адсорбированным количеством водорода и его парциальным давлением в зоне гидрирования при подаче водорода через катализатор.

Преимущества мембранного режима гидрирования должны проявляться в наибольшей степени при подаче водорода через катализатор со скоростью, близкой к скорости потребления водорода при реакции, так как перенос водорода с большей скоростью увеличит количество десорбирующегося водорода и реакция будет протекать так же, как при подаче смеси гидрируемого вещества с водородом. Действительно, при небольших значениях соотношения парциальных давлений водорода и бензола поступление водорода через катализатор увеличивало скорость гидрирования, а при больших уменьшало вследствие вытеснения части бензола с поверхности катализатора. Наряду с циклогексаном продуктом гидрирования был циклогексен, хотя последний в присутствии водорода термодинамически неустойчив. В проточном режиме скорость образования циклогексена возрастала, а скорость образования циклогексана с уменьшением времени контакта на порядок не изменялась, что может быть обусловлено понижением вероятности повторной адсорбции и гидрирования образовавшегося циклогексена [59].

Отравление катализатора бензолом в различной мере сказывалось на скоростях образования циклогексана и циклогексена. Например, при температуре 453 К после двухчасового опыта скорость образования циклогексана уменьшалась в 20 раз, а скорость образования циклогексена менее чем в 2 раза. Это поз-



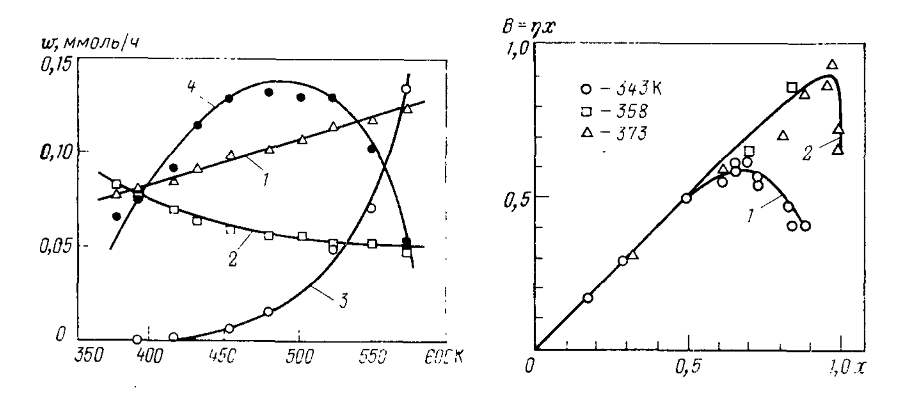



*Рис. 4.3.* Зависимость скоростей образования бензола (*1*) и циклогексана (*2*), скоростей выделения водорода в зону гидрирования (*3*) и удаления из нее через мембранный катализатор (*4*) от температуры превращений циклогексена.

*Рис. 4.4.* Зависимость выхода *B* циклопентена от степени превращения *x* циклопентадиена без переноса (*1*) и при переносе $H_2$ через мембранный катализатор (*2*) при различных температурах.

воляет предположить, что гидрирование бензола в циклогексан и циклогексен происходит на разных участках поверхности катализатора [60].

Для выяснения возможности селективного гидрирования одной из двух двойных связей исследовали превращения циклодиенов на проницаемых для водорода мембранных катализаторах. Было показано [61], что на сплаве палладия с 9,78% (масс.) рутения циклопентадиен (ЦПД), подаваемый со скоростью 7 моль/(м²·ч), при 379 К превращается в смесь 92% циклопентена (ЦПЕ) и 8% циклопентана (ЦПА). В продуктах не обнаружен непревращенный ЦПД, что очень важно вследствие его отравляющего действия на катализатор полимеризации циклопентена в ценный синтетический каучук полипентеномер.

Промышленным источником ЦПД являются жидкие продукты пиролиза фракций нефти, проводимого с целью получения этилена. В связи с этим необходимо было изучить влияние на селективность и скорость гидрирования ЦПД примесей нециклических пентадиенов указанного сырья, а также разработать способ мономеризации ЦПД. В известных способах превращения дициклопентадиена в мономер теплоносителем служит или водород, или водяной пар, которые осложняют работу мембранного катализатора. Найдено [62], что эффективным теплоносителем, не снижающим активности катализатора и селективности гидрирования ЦПД в ЦПЕ, является доступный метан, а подача водорода через мембранный катализатор обеспечивает гораздо большую селективность по ЦПЕ при высоких конверсиях ЦПД, чем гидрирование в смеси с водородом при тех же условиях (см. кривые рис. 4.4). Даже большой избыток водорода в

зоне гидрирования при его подаче в смеси с ЦПД не обеспечивает столь полного превращения ЦПД, как диффузия водорода через катализатор.

Опыты с пентадиеном-1,3 (ПД), изопреном (ИП) и ЦПЕ, а также их бинарными смесями с ЦПД на мембранном катализаторе из сплава палладий — рутений показали [63], что при подаче водорода через катализатор скорость гидрирования ЦПД, ПД и ИП соответственно в 4,0; 2,3 и 1,5 раза больше, чем при подаче водорода в смеси с исходным углеводородом. Эти результаты объяснены с учетом относительных адсорбционных коэффициентов гидрируемых соединений, которые были определены по методу [64]. Найдены предельные содержания ПД и ИП в ЦПД, при которых скорость и селективность гидрирования ЦПД в ЦПЕ остаются близкими к найденным для чистого ЦПД. Для выяснения влияния размера цикла циклополиолефинов и числа двойных связей в нем на скорость и селективность гидрирования изучены [65] превращения циклооктадиена и циклододекатриена на мембранном катализаторе из сплава палладия с 9,8% (масс.) рутения.

Результаты изучения кинетики гидрирования ЦПД водородом, диффундирующим через мембранный катализатор, описаны [66] следующей схемой механизма реакции с четырьмя базисными маршрутами:

| Стадии | Номера маршрутов I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| 1) $H_2' + 2Z' \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} 2HZ'$ | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2) $HZ' \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} H_{P-P} + Z'$ | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 3) $H_{P-P} + Z \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} HZ$ | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 4) $2HZ \overset{K_4}{\rightleftarrows} H_2 + 2Z$ | 1 | −1 | −1 | 1 |
| 5) $C_5H_6 + Z \overset{K_5}{\rightleftarrows} C_5H_6Z$ | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 6) $C_5H_6Z + HZ \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftarrows}} C_5H_7Z + Z$ | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 7) $C_5H_7Z + HZ \underset{k_{-7}}{\overset{k_7}{\rightleftarrows}} C_5H_8Z + Z$ | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 8) $C_5H_8Z \overset{K_8}{\rightleftarrows} C_5H_8 + Z$ | 0 | 1 | −1 | −1 |
| 9) $C_5H_8Z + 2HZ \underset{k_{-9}}{\overset{k_9}{\rightleftarrows}} C_5H_{10} + 3Z$ | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 10) $C_5H_8Z + H_2 + Z \underset{k_{-10}}{\overset{k_{10}}{\rightleftarrows}} C_5H_9Z + HZ$ | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 11) $C_5H_9Z + H_2 \underset{k_{-11}}{\overset{k_{11}}{\rightleftarrows}} C_5H_{10} + HZ$ | 0 | 0 | 0 | 1 |

I. $H_2' + H_2$; II. $C_5H_6 + H_2 = C_5H_8$; III,IV. $C_5H_8 + H_2 = C_5H_{10}$



Здесь $H_2'$ — водород в зоне его подачи; $H_2$ — водород в зоне гидрирования; $Z'$ и $Z$ — центры адсорбции на входной и выходной для водорода поверхностях мембранного катализатора. Стадии 1—4 представляют перенос водорода через мембранный катализатор с участием растворенного в нем водорода $H_{P-P}$. $K_1$, $K_4$, $K_5$, $K_8$ — константы равновесия стадий, которые принимаются равновесными. Стадии 2, 3, 6, 7, 9, 10, 11 приняты медленными, для них константы скоростей прямого и обратного направления $i$-ой стадии обозначены как $k_i$ и $k_{-i}$. Считая поверхность катализатора однородной и степени заполнения ее промежуточными продуктами малыми, методами теории стационарных концентраций [67] можно получить следующие уравнения скоростей по маршрутам:

$$r_I = K_1' \sqrt{p_{H_2'}} \tag{3}$$

$$r_{II} = K_2' p_{C_5H_6} \sqrt{p_{H_2}} \tag{4}$$

$$r_{III} = K_3' p_{C_5H_8} p_{H_2} \qquad r_{IV} = K_3'' p_{C_5H_8} p_{H_2} \tag{5}$$

где

$$K_1' = \frac{1}{2} k_2 \sqrt{K_1} Z'; \quad K_2' = \frac{K_5 k_6 Z^2}{\sqrt{K_4}}; \quad K_3' = \frac{k_9 Z^3}{K_8 K_4}; \quad K_3'' = \frac{k_{10} Z^2}{K_8}$$

Система дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_1}{dl} = \frac{S}{V}(r_I - r_{II} - r_{III}) \quad \frac{dx_2}{dl} = \frac{S}{V}(r_{II} - r_{III}) \quad \frac{dx_3}{dl} = \frac{S}{V} r_{III} \tag{6}$$

использовалась как математическая модель изотермического реактора идеального вытеснения, где $x_1$, $x_2$, $x_3$ — потоки [моль/(м$^2$·ч)] соответственно водорода, ЦПЕ и ЦПА, выбранных в качестве ключевых веществ; $l$ — длина мембранного катализатора (м); $S/V$ — удельная поверхность катализатора (м$^{-1}$).

Поиск параметров кинетической модели осуществлялся путем минимизации по методу [68] суммы взвешенных квадратичных отклонений расчетных $x^{р}_{ik}$ и экспериментальных $x^{э}_{ik}$ значений потоков ключевых веществ:

$$S = \sum_{k=1}^{n} \sum_{i=1}^{3} \left( \frac{x^{э}_{ik} - x^{р}_{ik}}{x^{э}_{ik}} \right)^2 \tag{7}$$

Систему уравнений (6) интегрировали при помощи ЭВМ М-220 по стандартной процедуре Рунге — Кутта.

Экспериментальные и расчетные значения выходов ЦПЕ и ЦПА, а также абсолютные значения отклонений расчетных значений скоростей от экспериментальных

$$|\varepsilon| = |(r^{р} - r^{э})/r^{р}| \cdot 100\% \tag{8}$$

для температуры 438 К указаны в табл. 4.1. Как и для всех остальных изученных температур (458, 473, 483 и 523 К) степень соответствия выдвинутой гипотезы о механизме реакции резуль-

*Таблица 4.1. Экспериментальные и вычисленные выходы ЦПЕ и ЦПА для гидрирования ЦПД при 438 К при подаче водорода через мембранный катализатор из палладиевого сплава*

| $V_{H_2}$ в зону реакции, моль/(м²·ч) | Вступило $H_2$ в реакцию | η | Выход, моль/(м²·ч) | | | | \|ε\|, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | эксперимент | | расчет | | ЦПЕ | ЦПА |
| | | | ЦПЕ | ЦПА | ЦПЕ | ЦПА | | |
| 4,60 | 0,655 | 0,97 | 0,617 | 0,019 | 0,589 | 0,016 | 4,5 | |
| 4,00 | 0,631 | 0,98 | 0,603 | 0,014 | 0,581 | 0,015 | 3,6 | |
| 3,25 | 0,617 | 0,98 | 0,592 | 0,013 | 0,565 | 0,013 | 4,6 | |
| 2,95 | 0,603 | 0,98 | 0,579 | 0,012 | 0,558 | 0,012 | 3,6 | |
| 2,02 | 0,559 | 0,98 | 0,540 | 0,009 | 0,525 | 0,009 | 2,8 | 0 |
| 1,51 | 0,536 | 0,99 | 0,523 | 0,007 | 0,490 | 0,007 | 6,4 | 0 |
| 1,27 | 0,487 | 0,99 | 0,475 | 0,006 | 0,469 | 0,006 | 1,3 | 0 |

татам опытов определяли сравнением погрешности среднего расчетного значения с погрешностью среднего экспериментального значения, составляющей ~10%.

Экспериментальные данные описываются кинетическими уравнениями, согласно которым гидрирование ЦПД в ЦПЕ осуществляется адсорбированными атомами водорода (маршрут II). Гидрирование ЦПЕ в ЦПА при температурах ниже 473 К протекает в основном с участием адсорбированных атомов водорода по маршруту III, а в интервале от 483 до 523 К — преимущественно с участием молекул водорода из газовой фазы по маршруту IV. Такой механизм был предложен [69, с. 104] для гидрирования изопрена на палладий-свинцовом катализаторе. Для скорости образования ЦПЕ из ЦПД во всем исследованном интервале температур справедливо уравнение (4).

Доказательства участия в реакциях гидрирования атомов водорода были получены и в опытах с ацетиленом. На катализаторе из сплава палладия с 5,9% (масс.) никеля при низких давлениях ацетилена этилен является единственным продуктом гидрирования водородом, поступающим через мембранный катализатор. Скорость образования этилена не увеличивается при нарастании количества водорода в газовой фазе, а подача смеси ацетилена с водородом при тех же условиях не приводит к гидрированию [70].

Соотношение скоростей двух процессов: проникновение водорода через палладиевую мембрану и гидрирование на ее выходной поверхности бутадиена [71] и этилена [72] изучено в широком интервале давлений гидрируемого вещества. При низких давлениях этилена лимитирующей стадией является поверхностная реакция. Скорость гидрирования на мембране, представляющей собой α-фазу системы палладий — водород, пропорциональна квадратному корню из давления водорода у входной стороны мембраны, что наблюдалось и при гидрировании ацетилена [70]. С увеличением давления этилена скорость



гидрирования возрастает, пока не проявляется ограничение скоростью диффузии водорода через мембранный катализатор.

В связи с перспективностью метода очистки этилена от примеси ацетилена селективным гидрированием изучали [73] превращения смесей этилена, содержащих от 0,05 до 0,2% ацетилена, на мембранном катализаторе из палладий-серебряного сплава, через который поступал водород. Экспериментальные данные описаны кинетической моделью.

Показана возможность использовать водородопроницаемые катализаторы для гидрирования оксидов углерода. Например, выход метана при гидрировании $CO_2$ водородом, поступающим через палладий-рутениевый сплав, в 2 раза выше, чем при подаче смеси $CO_2$ и $H_2$ [74]. Масс-спектрометрически обнаружено образование аммиака на железном мембранном катализаторе при суммарном давлении азота и водорода у выходной поверхности $7 \cdot 10^{-4}$ Па и температуре 673 К, хотя при этих условиях равновесное парциальное давление аммиака в миллион раз ниже чувствительности использованного масс-спектрометра [75]. Следовательно, при диффузии $H_2$ и $N_2$ через катализатор поверхностные концентрации их атомов сильно отличаются от равновесных с газовой фазой.

В 1972 г. было высказано предположение, что сплавы палладий — никель и палладий — рутений будут селективными катализаторами гидрирования гетероциклических соединений и позволят проводить эти реакции при более мягких условиях, чем без переноса водорода через катализатор [76, с. 20]. Исследования показали, что на палладий-никелевом мембранном катализаторе фуран количественно превращается в тетрагидрофуран, сильван — в тетрагидросильван [77]. Скорости гидрирования фурана и сильвана сопоставимы и почти на порядок выше скорости гидрирования бензола [78]. Основным продуктом превращений фурфурола на том же катализаторе при температурах до 423 К является фуриловый спирт, а при более высоких температурах увеличивается выход тетрагидрофурилового спирта. Декарбонилирование фурфурола при 453÷573 К происходит в незначительной степени [79]. Из 2,3-дигидрофурана при температурах от 373 до 433 К и парциальном давлении водорода $3 \cdot 10^4$ Па в статических условиях получаются в эквимольных количествах фуран и тетрагидрофуран:

$$2\,(\text{2,3-дигидрофуран}) \longrightarrow \text{фуран} + \text{тетрагидрофуран} \qquad (9)$$

Выведение водорода из зоны реакции через катализатор ускоряет дегидрирование дигидрофурана в фуран, а при отсутствии водорода на поверхности катализатора превращений дигидрофурана при прочих постоянных условиях не происходит. На ос-

новании этих опытов был сделан вывод об участии хемосорбированных атомов водорода в дегидрогенизации 2,3-дигидрофурана [80]. Именно эта реакция является первой стадией процессов перераспределения водорода согласно [10].

В большинстве рассмотренных выше реакций гидрируемое вещество адсорбировалось на катализатор из газовой фазы. Однако не менее важны жидкофазные реакции гидрирования. В последние годы изучена возможность проводить такие реакции на водородопроницаемых катализаторах и без предложенного ранее [41—46] использования катализатора в качестве катода, на котором образуется водород.

Жидкофазное гидрирование в промышленности осуществляется с металлическими катализаторами на носителях или со скелетными, которые при работе обычно диспергируются, вследствие чего требуется отфильтровывание их от продуктов реакции. Это приводит к потерям и катализатора и продуктов. Мельчайшие частицы катализатора нередко остаются в продуктах гидрирования, что крайне нежелательно, особенно при синтезе витаминов и других фармацевтических препаратов. Наиболее селективны палладийсодержащие катализаторы гидрирования, и потери палладия при отфильтровывании катализатора необходимо устранить. Многие катализаторы гидрирования после отделения от жидкости становятся пирофорными, что увеличивает пожароопасность производства. От всех этих недостатков свободны мембранные катализаторы в виде фольги или тонкостенных трубок из сплавов на основе палладия. Как показано в разд. 4.7, эти катализаторы являются элементами конструкции реактора и отделение от них продуктов реакции не вызывает затруднений. Диспергирования сплавов не наблюдалось при эксплуатации в течение свыше тысячи часов. Высокая коррозионная устойчивость палладиевых сплавов позволяет совмещать в одном аппарате селективное гидрирование и, например, этерификацию продукта уксусным ангидридом.

Особенно важным преимуществом мембранных катализаторов жидкофазного гидрирования перед применяемыми в настоящее время является облегчение переноса водорода из газовой фазы на поверхность катализатора. Растворимость водорода в воде и большинстве жидких органических веществ при 373 К и атмосферном давлении в десятки тысяч раз меньше, чем в палладии [81, с. 316], [82, с. 216]. Коэффициент диффузии водорода в жидкостях только в сто раз выше, чем в палладии, поэтому поток водорода через палладий оказывается на 2 порядка большим, чем через слой жидкости той же толщины. Водородопроницаемость некоторых сплавов палладия выше, чем у палладия, как и механическая прочность трубок из этих сплавов [83]. Трубки наружным диаметром 1 мм с толщиной стенок 0,1 мм устойчивы при перепаде давления $10^7$ Па, а толщина слоя жидкости, через который проходит водород в обычных реакторах жидкофазного гидрирования, в десятки раз больше. Совокупность перечисленных факторов свидетельствует о повышении эффективности жидкофазного гидрирования при использовании мембранных катализаторов.



Изучение жидкофазного гидрирования хинона в бутанольном растворе на мембранных катализаторах из палладия и сплава палладия с 10% (масс.) рутения показало [84], что в статическом циркуляционном режиме степень превращения хинона в гидрохинон составляет 0,98. Побочных продуктов не обнаружено. Увеличение скорости поступления водорода через палладиевую фольгу при уменьшении ее толщины от 0,1 до 0,02 мм увеличило скорость гидрирования. На мембранном катализаторе в виде трубки с толщиной стенок 0,1 мм из сплава палладия с 5,5% (масс.) никеля, в которую подавали водород при давлении $4 \cdot 10^5$ Па, 2-метилнафтохинон в растворе уксусного ангидрида при температуре 405—408 К превращается в 2-метилнафтогидрохинон-1,4, который немедленно этерифицируется в 2-метил-1,4-диацетоксинафталин-1,4 (витамин $K_4$) с выходом 95%. Производительность катализатора равна 0,8 кг с 1 $м^2$ поверхности катализатора в час; побочные продукты не образуются [85]. Применяющийся сейчас способ получения витамина $K_4$ включает следующие операции: 1) гидрирование 2-метилнафтохинона-1,4; 2) отфильтровывание катализатора от продуктов гидрирования; 3) очистка 2-метилнафтогидрохинона-1,4; 4) ацетилирование 2-метилнафтогидрохинона-1,4. Высокая активность, механическая и коррозионная устойчивость мембранного катализатора позволяют заменить все эти операции одной.

Нанесенные палладиевые катализаторы при снижении их активности не регенерируют, а после извлечения палладия готовят катализаторы заново. Мембранные катализаторы можно регенерировать в реакторе. Даже без извлечения 2-бутиндиола-1,4 из его 30%-ного технического раствора на мембранном катализаторе получен [86] 2-бутендиол с селективностью 0,98 при производительности 0,25 кг (3 моль) с 1 $м^2$/ч. Выход цис-2-бутендиола, который может найти применение в витаминной промышленности, в 30 раз больше, чем *транс*-изомера.

Изложенное показывает, что перенос водорода через мембранный катализатор позволяет повысить скорость и селективность гидрирования как в паровой, так и в жидкой фазе и обеспечить получение продуктов особой чистоты.

В заключение раздела о реакциях с присоединением водорода на мембранных катализаторах рассмотрим гидродеалкилирование гомологов бензола и нафталина. Эти реакции используют в промышленности для производства бензола из толуола и нафталина из нефтяного сырья. Большой интерес представляет частичное деалкилирование, например, получение метилнафталинов из диметилнафталинов. Реакции гидродеалкилирования термодинамически возможны при высоких температурах, которые необходимы для сопряжения с процессами дегидрирования и дегидроциклизации.

Гидродеметилирование толуола изучали на бинарных сплавах палладия с родием, никелем [87], рением и молибденом [88]. Исследование зависимости скорости гидродеметилирования от структуры молекул метил- и диметилнафталинов показало [89], что на различных катализаторах — сплавах палладия с 2; 5 и 15% (масс.) молибдена, 5% (масс.) рения или никеля — метильные группы, находящиеся в β-положении, отщепляются легче, чем находящиеся в α-положении, и α-метилнафталин не изомеризуется в β-метилнафталин. Эти факты были объяснены тем, что гидродеметилирование происходит при адсорбции молекул алкилнафталинов плоскостью циклов на плоских участках поверхности катализатора. По данным [90], атомы углерода метильных групп в α-положении выходят из плоскости нафталинового цикла вследствие перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер метильной группы и атома водорода в *пара*-положении. Поскольку β-метильные группы находятся в плоскости нафталинового цикла, при адсорбции на плоском участке поверхности катализатора более вероятен отрыв именно этих групп, а не α-групп, удаленных от поверхности катализатора.

Исходя из такой модели, следует ожидать, что труднее всего будут деметилироваться те диметилнафталины, у которых особенно велики отклонения метильных групп от плоскости цикла. Имеются сведения [91] о том, что эти отклонения максимальны у 1,8-диметилнафталина; несколько меньше смещены от плоскости цикла две соседние α- и β-метильные группы 1,2-диметилнафталина, еще меньше — две соседние β-группы 2,3-диметилнафталина. Поэтому в статье [89] было указано, что скорость гидродеметилирования должна возрастать в следующем ряду диметилнафталинов: 1,8-, 1,2-, 2,3-, 1,4-, и 1,5-, 1,3- и 1,6-, 2,6- и 2,7. Полученные к тому времени экспериментальные данные на сплаве палладия с 5% никеля при 898 К согласовались с ожидаемой последовательностью. Однако недоставало сведений о скоростях гидродеметилирования 1,8- и 1,2-диметилнафталинов. Опыты с этими и другими диметилнафталинами на сплаве палладия с 2% (масс.) молибдена при температуре 750 К полностью подтвердили [88] указанный ряд реакционной способности.

## 4.4. ДЕГИДРИРОВАНИЕ С УДАЛЕНИЕМ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ КАТАЛИЗАТОР ИЛИ МЕМБРАНУ

Реакции с выделением водорода, в том числе дегидрирование и дегидроциклизацию, на обычных катализаторах ведут с разбавлением исходного вещества или при пониженном давлении, чтобы увеличить степень превращения. Другим способом является удаление образующегося водорода через мембраны, в качестве которых были предложены тонкостенные трубки из платины или палладия [92], из сплава палладия с 25% (масс.) серебра [93]. На том же сплаве, как на мембранном катализаторе, изучали [50] дегидрогенизацию циклогексана. При быстром выведении водорода через катализатор образовывался циклогексен, а полное удаление водорода прекращало дегидрирование. Это было объяснено участием в дегидрировании адсорбированных и растворенных в катализаторе атомов водорода по схеме

$$C_6H_{12} + \dot{H}_{адс} \xrightarrow{k_1} \dot{C}_6H_{11} + \dot{H}_{адс} + \dot{H}_{р-р}$$

$$\dot{C}_6H_{11} + \dot{H}_{адс} \xrightarrow{k_2} C_6H_{12} \qquad \dot{C}_6H_{11} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} C_6H_{10} + \dot{H}_{адс}$$

В предположении что молекулы циклогексана, образующиеся из них циклогексильные радикалы и молекулы циклогексена адсорбированы на поверхности катализатора, из этого механизма для стационарного состояния получено следующее выражение для соотношения концентраций:

$$\frac{[C_6H_{10}]}{[C_6H_{12}]} = \frac{k_1k_3}{k_2k_4\,[\dot{H}_{адс}]}$$

Экспериментальные данные подтверждают обратную пропорциональность соотношения $[C_6H_{10}]/[C_6H_{12}]$ концентрации $\cdot H_{адс}$. Бензол был найден в продуктах дегидрирования после длительного контакта смеси реагентов с мембранным катализатором.

Результаты изучения кинетики дегидрирования циклогексана до бензола на палладиевой фольге в проточно-циркуляционных условиях хорошо описываются уравнением

$$w = \frac{k a_{C_6H_{12}} a_{H_2} p_{C_6H_{12}} p_{H_2}^{1/2}}{1 + a_{C_6H_{12}} p_{C_6H_{12}} + a_{H_2} p_{H_2}^{1/2}} \qquad (10)$$

где $k$ — константа скорости; $a_i$ и $p_i$ — адсорбционные коэффициенты и парциальные давления соответственно.

Это уравнение получили [94], исходя из предположения об образовании комплекса из адсорбированного атома водорода и удаляющейся из газовой фазы молекулы циклогексана. Превращение такого комплекса в молекулу $H_2$ и адсорбированный циклогексильный радикал принято считать лимитирующей стадией. С опытными данными согласуется и кинетическое уравнение, выведенное в предположении о том, что лимитирующей стадией является взаимодействие адсорбированных атома Н и молекулы циклогексана, при котором получаются адсорбированный радикал $\cdot C_6H_{11}$ и молекула $H_2$. Если принять, согласно [95], в качестве лимитирующей стадии адсорбцию молекулы циклогексана с отрывом одного атома водорода или взаимодействие $\cdot H_{адс}$ с одним из промежуточных продуктов дегидрогенизации циклогексана, то из кинетических уравнений вытекает торможение реакции водородом, чего в опытах [94] не наблюдается.

В качестве мембранных катализаторов дегидрогенизации алканов и алкенов предложены бинарные сплавы палладия с ни-

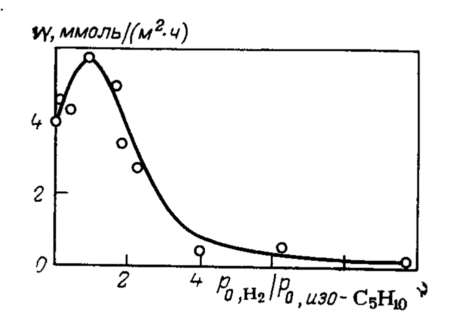



*Рис. 4.5.* Зависимость скорости дегидрогенизации изоамиленов от соотношения парциальных давлений водорода и углеводородов в смеси, поступающей в одну зону реактора, при пропускании аргона через вторую зону.

келем, родием, рением, рутением [96, 97]. Изучение кинетики дегидрирования трех изоамиленов на сплаве палладия с 5,89% (масс.) никеля показало [98], что при температурах ниже 673 К изопрен образуется главным образом из 3-метилбутена-1, а не из продуктов его изомеризации. При более высоких температурах основным источником изопрена становится дегидрирование 2-метилбутена-2, получающегося из 3-метилбутена-1. 2-Метилбутен-1 тоже быстрее изомеризуется в 2-метилбутен-2, чем дегидрируется.

На том же катализаторе в виде тонкостенной трубки исследовали [99] в безградиентных условиях влияние парциальных давлений всех реагентов на скорость дегидрирования изоамиленов. Внутри трубки циркулировала смесь паров изоамилена с аргоном а вдоль ее внешней поверхности — чистый аргон со скоростью, которая на 2 порядка превышала скорость подачи указанной смеси. Было найдено, что порядок реакции по изоамилену равен 0,5, а по изопрену —1. Повышение соотношения парциальных давлений водорода и изоамилена до единицы увеличивает, как видно из рис. 4.5, скорость дегидрирования, а дальнейшее обогащение смеси водородом подавляет реакцию [100]. Положительное влияние небольших количеств водорода на дегидрогенизацию циклогексана наблюдалось ранее на сплаве палладий — серебро [50] и на палладии [94]. В отличие от данных [50] о прекращении дегидрирования циклогексана в отсутствие водорода дегидрогенизация изоамиленов в опытах [100] происходила и без водорода. С учетом всех этих результатов была разработана [101] кинетическая модель дегидрогенизации изоамиленов на палладий-никелевом мембранном катализаторе, через который удаляется образующийся водород. Была принята следующая схема стадий:

$$1)\ C_5H_{10} + Z \underset{k_{д_1}}{\overset{k_{а_1}}{\rightleftarrows}} C_5H_{10}Z$$

$$2)\ C_5H_{10}Z \;—\; \begin{cases} \xrightarrow[k_1]{+Z+HZ} \dot{C}_5H_9Z + 2HZ & (а) \\ \xrightarrow[k_2]{+Z} \dot{C}_5H_9Z + HZ & (б) \end{cases}$$



$$3)\ \dot{C}_5H_9Z + Z \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} C_5H_{10}Z + HZ$$

$$4)\ C_5H_8Z \underset{k_{а_3}}{\overset{k_{д_3}}{\rightleftarrows}} C_5H_8 + Z$$

$$5)\ H_2 + 2Z \underset{k_{д_2}}{\overset{k_{а_2}}{\rightleftarrows}} 2HZ$$

$$6)\ HZ \xrightarrow{\beta} HZ'$$

$$7)\ 2HZ' \underset{k_{а_2}}{\overset{k_{д_2}}{\rightleftarrows}} H_2 + 2Z'$$

где $C_5H_{10}Z \cdot C_5H_9Z$, $C_5H_8Z$ и $HZ$ — адсорбированные на поверхности мембранного катализатора, обращенной в зону дегидрирования, молекула изоамилена, радикал·$C_5H_9$, молекула изопрена и атом Н соответственно; $HZ'$ — атом Н, адсорбированный на поверхности мембранного катализатора в зоне отвода водорода; $k_{а_i}$ и $k_{д_i}$ — константы скоростей адсорбции и десорбции $i$-го реагента ($i=1$ для изоамилена, $i=2$ для водорода, $i=3$ для изопрена), $k_1$, $k_2$, $k_3$ — константы скоростей стадий 2а, 2б и 3; $\beta$ — коэффициент массопереноса водорода через мембранный катализатор.

В предположении, что стадии 2а и 2б медленные, а стадии 1, 3 и 4 равновесные, получено уравнение скорости дегидрирования:

$$r = k_1\theta_1\theta_2\theta_0 + k_2\theta_1\theta_0 \tag{11}$$

где $\theta_1=[C_5H_{10}Z]$, $\theta_2=[HZ]$, $\theta_0=[Z]$.

Если радикал $\cdot C_5H_9Z$ расходуется сразу же после своего образования, то его концентрация на поверхности окажется пренебрежимо малой и уравнение баланса степеней покрытия и доли свободной поверхности $\theta_0$ сводится к

$$\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_0 = 1 \tag{12}$$

где $\theta_3=[C_5H_8Z]$.

Учитывая условия адсорбционного равновесия углеводородов и уравнение (12), получаем выражения $\theta_1$, $\theta_3$ и $\theta_0$ через $\theta_2$, подстановка которых в (11) дает

$$r = [k_1\theta_2 + k_2]\,\frac{b_1p_1(1-\theta_2)^2}{(1+b_1p_1+b_3p_3)^2} \tag{13}$$

где $b_1=k_{а_1}/k_{д_1}$, $b_3=k_{а_3}/k_{д_3}$, $p_1$ и $p_2$ — парциальные давления изоамиленов и изопрена соответственно.

Согласно уравнению (13) зависимость скорости дегидрирования от степени заполнения поверхности катализатора водородом описывается кривой с максимумом. Значение $\theta_2^{макс}$ можно найти, решая уравнение $dp/d\theta_2=0$ относительно:

$$\theta_2^{макс} = \frac{1}{3} - \frac{2}{3}\,\frac{k_2}{k_1} \tag{14}$$

Из уравнения (14) следует, что $k_1 \geqslant 2k_2$, так как степень покрытия поверхности водородом не может быть отрицательной величиной. Из условий стационарности по водороду в зонах дегидрирования и отвода водорода имеем

$$\left.\begin{aligned} &(k_1\theta_2 + k_2)\frac{b_1p_1(1-\theta_2)^2}{(1+b_1p_1+b_3p_3)^2} + \frac{k_{a_2}p_2(1-\theta_2)^2}{(1+b_1p_1+b_3p_3)^2} = \\ &= k_{д_2}\theta_2^2 + \beta(\theta_2 - \theta_2') \\ &\beta(\theta_2 - \theta_2') + k_{д_2}p_2'(1-\theta'_2)^2 = k_{д_2}(\theta_2')^2 \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

где $p_2$ и $p_2'$ — парциальные давления $H_2$ в зоне дегидрирования и в зоне отвода водорода соответственно $\theta_2' = [HZ']$.

Для того чтобы систему (15) можно было решить аналитически, проводят ее линеаризацию. Условием линеаризации является равенство определенных интегралов линеаризованной и нелинеаризованной функций в интервале значений $\theta_2$ от 0 до 1:

$$\int_0^1 (1-\theta_2)^2 d\theta_2 = \int_0^1 (1-\gamma\theta_2)\, d\theta_2 \qquad (16)$$

откуда получается, что $\gamma = 4/3$. Аналогичным образом линеаризуется выражение для скорости десорбции:

$$\int_0^1 k_{д_2}\theta_2^2 d\theta_2 = \int_0^1 k_{д_2}{}^*\theta_2 d\theta_2 \qquad (17)$$

Решением линеаризованной системы (15) является

$$\theta_2^{мин} = \frac{b_2{}^*p_2(1 + {}^4/_3 b_2{}^*p_2') + (\beta/k_{д_2}{}^*)(b_2{}^*p_2 + Ap_2'b_2{}^*)}{(A + {}^4/_3 b_2{}^*p_2)(1 + {}^4/_3 b_2{}^*p_2') + \dfrac{\beta}{k_{д_2}{}^*}[2A + {}^4/_3(b_2{}^*p_2 + b_2{}^*p_2'A)]} \qquad (18)$$

где $A = (1 + b_1p_1 + b_3p_3)^2$; $b_2{}^* = k_{a_2}/k_{д_2}{}^*$.

Подстановка $\theta_2^{мин}$ в уравнение (13) дает кинетическую модель дегидрирования изоамиленов в изопрен, включающую кинетические константы $k_1$, $k_2$, $b_1$, $b_2$, $b_3$ и параметр $\beta/k_{д_2}{}^*$. Значения $k$ и $b_1$ были оценены в [99] по экспериментальной зависимости скорости дегидрирования изоамиленов от их парциального давления, а отношение $b_3b_1$ найдено по зависимости скорости дегидрирования изоамиленов от парциального давления изопрена [100]. С полученными в [101] значениями кинетических констант количественно описана экспериментальная зависимость скорости дегидрирования изоамиленов от их парциального давления и характер представленной на рис. 4.4 зависимости скорости этой реакции от парциального давления водорода.

В укрупненных реакторах с мембранными катализаторами из палладий-никелевого сплава проводили [98] дегидрогенизацию смеси 95% 2-метилбутена-2 и 5% 2-метилбутена-1. После



20 ч работы и четырех регенераций воздухом катализатора из палладий-никелевой фольги максимальный выход изопрена при температуре 703 К и парциальном давлении изоамиленов 400 Па составил 54%, что в полтора раза выше, чем на промышленных катализаторах. Другим важным преимуществом изученных мембранных катализаторов является селективность их действия: примесей пиперилена и циклопентадиена, которые образуются на промышленных катализаторах, в продуктах дегидрогенизации изоамиленов на сплаве палладий — никель не обнаружено.

Активность палладиевых сплавов в реакции дегидрогенизации углеводородов позволяла предполагать, что некоторые из этих сплавов будут катализировать дегидрогенизацию кислородсодержащих соединений. В качестве объекта исследования был выбран циклогександиол-1,3, при дегидрогенизации которого образуется пирокатехин, представляющий промышленный интерес.

Из бинарных сплавов палладия с семи другими металлами наиболее активными катализаторами оказались [102] сплавы палладия с родием, на которых было достигнуто 95%-ное превращение циклогександиола в пирокатехин, причем в продуктах реакции не было обнаружено фенола, получающегося при использовании обычных катализаторов. Из пяти изученных сплавов палладия для дегидрирования изопропанола в ацетон наиболее активен [103] сплав палладия с 10% (масс.) рутения.

На мембранных катализаторах изучалась дегидроциклизация *н*-алканов: гексана, гептана и октана [104], декана [105] на сплавах палладия с 5,5% (масс.) никеля. Наиболее активными в этой реакции сплавы палладия с 10% (масс.) родия [87] и палладия с 5% (масс.) рутения [106]. Способность палладиевых сплавов катализировать дегидроциклизацию алканов важна в двух аспектах. Во-первых, таким образом алканы, содержащиеся в нефтях, превращаются в ценные ароматические углеводороды. Во-вторых, из каждого моля превращенного алкана получаются 4 моль водорода, который на другой поверхности того же мембранного катализатора можно ввести в гидродеалкилирование или в другую реакцию с присоединением водорода.

## 4.5. СОПРЯЖЕНИЕ РЕАКЦИЙ НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Еще в 1905 г. Н. А. Шилов отметил [107], что при сопряженных реакциях химическая энергия переносится с одного процесса на другой. Некоторые экспериментальные данные о сопряжении реакций были объяснены [108] тем, что энергию для осуществления эндотермического процесса дегидрирования донора водорода дает экзотермическая гидрогенизация акцептора водорода. Необходимое условие такого сопряжения — преобладание максимальной полезной работы гидрирования акцептора во-

дорода над той же величиной дегидрирования донора водорода. Наиболее благоприятные условия создаются [109] при проведении этих реакций на разных сторонах перегородки из каталитически активного вещества или перегородки, покрытой слоями катализаторов. В 1964 г. были указаны [110, 111] три вида такого сопряжения каталитических реакций на мембранах.

1. При отсутствии переноса реагентов через катализатор тепло, выделяющееся при любой экзотермической реакции, которая идет на одной поверхности катализатора, может быть удалено и использовано для проведения эндотермической реакции на другой поверхности катализатора. Для такого (энергетического) сопряжения каталитических процессов можно применять любой катализатор, обладающий достаточной теплопроводностью. Катализаторы с невысокой теплопроводностью можно наносить в виде тонких слоев на поверхность теплопроводящего элемента, причем на разных сторонах этого элемента можно наносить разные катализаторы.

2. При переносе через катализатор вещества, которое образуется в результате реакции на одной поверхности катализатора и расходуется при реакции, проводимой на другой поверхности, термодинамические равновесия обеих реакций сдвигаются, а степени превращения — возрастают. Если вещество, проникающее через слой катализатора, является целевым продуктом, то для смещения равновесия реакции его образования достаточно откачивать или продувать инертным газом зону аппарата, куда происходит диффузия. Для такого (термодинамического) сопряжения реакций пригоден любой катализатор, достаточно проницаемый для выбранного вещества и непроницаемый для остальных реагентов.

3. Если вещество, образующееся на одной стороне катализатора и расходуемое на другой его стороне, переносится через катализатор в активном состоянии, то возможно особое — кинетическое — сопряжение реакций. Для удаления этого вещества с поверхности катализатора, где оно образуется, уже не требуется рекомбинации и десорбции, а для вступления его в реакцию на другой поверхности катализатора не нужна активация. Для кинетического сопряжения реакций пригодны катализаторы, в которых могут сохраняться и достаточно быстро диффундировать реакционноспособные частицы.

Указанные виды сопряжения каталитических процессов могут проявляться как порознь, так и в сочетаниях друг с другом. При сопряжении реакций на мембранном катализаторе реализуется новое состояние, которое выгодно отличается от термодинамического равновесия, достигаемого при тех же условиях, но без переноса через катализатор энергии и вещества — продукта одной реакции и исходного вещества другой реакции. На мембранных катализаторах перенос химической энергии, указанный в [107], сопровождается минимальным рассеянием энергии и обе реакции идут в термодинамически открытых системах.

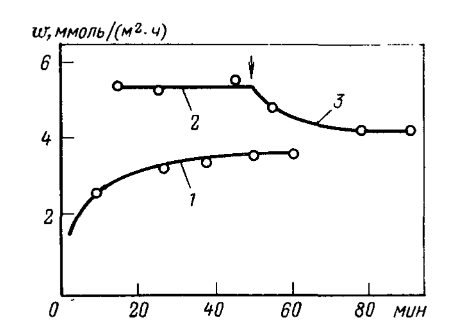


Степень сопряжения двух реакций выбирается так, чтобы стационарный процесс был устойчив.

Экспериментальные доказательства возможности сопряжения реакций с выделением водорода на катализаторе, проницаемом только для водорода, были получены [112] с использованием палладиевой трубки, на внутренней поверхности которой дегидрировали циклогексан, а на внешней поверхности, покрытой палладиевой чернью, гидродеалкилировали проникавшим через стенки трубки водородом *о*-ксилол. Обе реакции и перенос водорода ускоряются при таком сопряжении по сравнению с раздельным проведением реакций. Из транс-бутена-2 при 653 K и давлении $1{,}4 \cdot 10^5$ Па было получено 6,1% дивинила в результате сопряжения дегидрирования с гидрированием бензола на другой поверхности палладиевой трубки. Указанный выход дивинила втрое выше равновесного выхода при данной температуре, давлении $1 \cdot 10^5$ Па и без выведения образующегося водорода. Выход дивинила с единицы геометрической поверхности палладиевого мембранного катализатора в 2000 раз больше, чем для промышленного катализатора К-16 [113].

Дегидрирование алканов было предложено [114] сопрягать с окислением водорода, продиффундировавшего через мембрану из палладия или палладиевого сплава. Из этана под давлением $8{,}7 \cdot 10^5$ Па при 725 K на внутренних стенках трубки из сплава палладия с 25% (масс.) серебра, вокруг которой находилась смесь азота с 0,7% (об.) кислорода при давлении $7 \cdot 10^5$ Па, было получено до 0,7% (об.) этилена.

Эффект сопряжения гораздо больше наблюдаемого при удалении диффундирующего через катализатор водорода потоком инертного газа. Кривой *1* рис. 4.6 показано постепенное возрастание скорости дегидрирования изоамиленов на мембранном



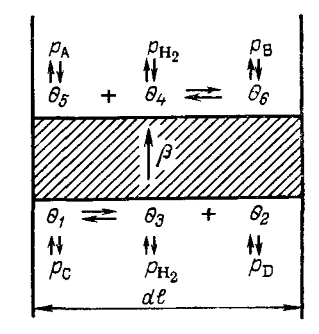




*Рис. 4.6.* Скорости дегидрирования изоамиленов при удалении диффундирующего через мембранный катализатор водорода потоком аргона (*1* и *3*) и при окислении водорода воздухом, разбавленным аргоном (*2*). (Стрелкой указан момент замены потока смеси воздуха с аргоном на поток аргона.)

*Рис. 4.7.* Схема сопряжения реакций дегидрирования и гидрирования на элементе длины *dl* мембранного катализатора.

катализаторе из сплава палладий — никель при удалении диффундирующего через катализатор водорода потоком аргона в установке [99], описанной в разд. 4.4. Добавление воздуха к аргону привело, как видно из сравнения прямой *2* с кривой *1*, к увеличению скорости дегидрирования на 60% [115]. Как только вместо смеси аргона с воздухом снова стали подавать аргон, скорость дегидрогенизации изоамиленов снизилась до наблюдавшейся без сопряжения с реакцией окисления водорода (кривая *3*).

Разработана [116] математическая модель сопряжения реакций дегидрирования и гидрирования на мембранном катализаторе. На рис. 4.7 сечение мембранного катализатора заштриховано и показан элемент длины катализатора $dl$.

Пусть на нижней поверхности мембранного катализатора идет реакция дегидрирования:

$$C \rightleftharpoons D + H_2 \qquad (19)$$

а образующийся водород диффундирует с коэффициентом массопереноса $\beta$ через мембранный катализатор и на его верхней поверхности вступает в реакцию гидрирования:

$$A + H_2 \rightleftharpoons B \qquad (20)$$

Если мембранный катализатор представляет собой фольгу из палладия или его сплава, то через него водород диффундирует в атомном состоянии.

Математическая модель сопряжения реакций строится на основе иерархического подхода [117]. Стадии реакции (19) следующие:

$$C + Z = CZ \qquad CZ + 2Z = DZ + 2HZ \qquad (21)$$
$$DZ = D + Z \qquad 2HZ = 2Z + H_2 \qquad ZH = Z + H_p$$

где $Z$ — свободный центр катализатора; CZ, DZ, ZH — адсорбированные на поверхности мембраны вещества; $H_p$ – растворенный в катализаторе водород.

Стадии реакции гидрогенизации, протекающей на другой стороне мембраны, имеют вид

$$A + Z = AZ \qquad Z + H_p = HZ \qquad AZ + 2HZ = BZ + 2Z \qquad (22)$$
$$BZ = B + Z \qquad 2HZ = H_2 + 2Z$$

Обозначив парциальные давления реагентов $p_C = p_1$, $p_D = p_2$, $p_{H_2} = p_3$, долю свободной поверхности $[Z] = \theta_0$, степени заполнения поверхности $[CZ] = \theta_1$, $[DZ] = \theta_2$, $[HZ] = \theta_3$ для зоны дегидрирования (см. рис. 4.7) и $[HZ] = \theta_4$, $[AZ] = \theta_5$, $[BZ] = \theta_6$ для зоны гидрирования, рассмотрим два случая: а) водород, диффундирующий в зону гидрирования через мембранный катализатор, удаляется потоком инертного газа и б) расходуется на сопряженную реакцию (20).

Условия стационарности изотермического процесса в зоне дегидрирования на элементе длины мембраны для случая а) с



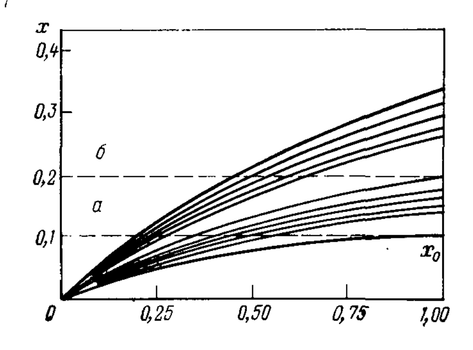



*Рис. 4.8.* Зависимость степени дегидрирования $x$ вещества С от длины мембранного катализатора при удалении через него 10; 25; 50; 75 и 90% образующегося водорода потоком инертного газа (кривые *а* снизу вверх) и при сопряжении с реакцией гидрирования (кривые *б*) ($x_0$ — степень превращения вещества С без удаления водорода).

учетом уравнений баланса

$$\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_0 = 1$$

и скорости переноса водорода

$$w_H = \beta(\theta_3 - \theta_4)$$

будут выражаться следующим образом:

$$k_{a_1}p_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) = k_{д_1}\theta_1 + k_1\theta_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)^2 - k_2\theta_2\theta_3^2$$
$$k_{a_2}p_2(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + k_1\theta_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)^2 - k_2\theta_2\theta_3^2 = k_{д_2}\theta \qquad (23)$$
$$k_{a_3}p_3(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)^2 + k_1\theta_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)^2 - k_2\theta_2\theta_3^2 =$$
$$= k_{д_3}\theta_3^2 + \beta(\theta_3 - \theta_4)$$
$$k_{a_3}p_4(1 - \theta_4)^2 + \beta(\theta_3 - \theta_4) = k_{д_3}\theta_4^2$$

где $k_{a_i}$ и $k_{д_i}$ ($i = 1, 2, 3$) — константы скоростей адсорбции и десорбции $i$-го реагента; $k_1$, $k_2$ — константы скорости реакции (19) в прямом и обратном направлении; $\beta$ — коэффициент массопереноса водорода через мембранный катализатор; ($i = 1, 2, 3$) — парциальное давление $i$-го реагента и степень покрытия им поверхности катализатора; $p_4$ и $\theta_4$ — парциальное давление водорода в зоне гидрирования и степень покрытия им катализатора.

Стационарная скорость реакции (19) будет равна

$$w = k_1\theta_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)^2 - k_2\theta_2\theta_3^2 \qquad (24)$$

Нахождение стационарных решений системы (23) возможно путем сведения задачи к нестационарной и вычислению по методу Рунге — Кутта. Такие решения были найдены для различных наборов параметров, входящих в (23). По ним определяли стационарную скорость реакции (24). На рис. 4.8 представлены результаты расчетов степени дегидрирования при удалении разной доли (от 0,1 до 0,9) выделяющегося в зоне дегидрирования водорода для случаев а) и б).

Из рис. 4.8 видно, что при удалении водорода потоком инертного газа удается повысить степень превращения исходного вещества С только от 0,104 до 0,203, тогда как проведение реакции (20) позволяет значительно больше увеличить $x$. Наклон кривых показывает увеличение скорости реакции дегидрирования при сопряжении.

Эти результаты согласуются с экспериментальными данными [117] об увеличении степени превращения изоамилена в изопрен с 0,14 до 0,21 при понижении парциального давления водорода в зоне дегидрогенизации с 2—0,7 МПа за счет повышения скорости продувки инертного газа вдоль другой стороны мембранного катализатора из сплава палладия с 5,5% (масс.) никеля. Еще большее увеличение степени дегидрогенизации изоамилена, соответствующее математической модели, было достигнуто при химическом связывании водорода, удаляемого через мембранный катализатор [115]. Оптимальное значение коэффициента массопереноса водорода β через мембранный катализатор, найденное [118] методом математического моделирования, равно

$$\beta = 0{,}5kb_1p_1/(1 + b_1p_1 + b_2p_2)$$

где $k$ — константа скорости реакции расходования водорода; $b_1$ и $b_2$ — адсорбционные коэффициенты исходного вещества и конечного продукта этой реакции; $p_1$ и $p_2$ — их парциальные давления.

Скорость переноса водорода через катализатор из сплава палладия с 10% (масс.) рутения и выход ацетона — продукта дегидрирования изопропанола оказались [119] вдвое выше, чем без сопряжения этой реакции с гидрированием ЦПД. Выход циклопентена (ЦПЕ) при сопряжении в 1,5 раза выше, чем при подаче водорода вдоль другой стороны катализатора, селективность по ЦПЕ при сопряжении 0,95, а без сопряжения только 0,72.

Совокупность приведенных экспериментальных и расчетных данных доказывает, что в условиях сопряжения реакций с выделением и потреблением водорода его концентрация на той поверхности мембранного катализатора, где идет дегидрирование, ниже, а на той поверхности, где идет гидрирование, выше, чем при независимом проведении этих реакций, в результате чего скорости сопрягаемых реакций увеличиваются [117]. Не менее важно возрастание селективности реакций при их сопряжении на мембранном катализаторе. Все это делает весьма перспективным применение принципа сопряжения реакций в химической технологии, на что вполне обоснованно указано в [120].

## 4.6. ТИПЫ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Выше рассматривались мембранные катализаторы в виде фольги или трубки, главным образом из палладия и его сплавов, так как другие материалы не обладают достаточной водородопроницаемостью и каталитической активностью. Увеличить водородопроницаемость проще всего путем перехода к пористым мембранам, например, получаемым возгонкой цинка из латуни [121] или впрессовыванием смесей оксидов железа, молибдена, алюминия, хрома в отверстия в стенках стальных трубок [122]. Для жидкофазного гидрирования хлопкового масла применяли [123] стеклянные фильтры, пропитанные раствором нитрата никеля, который затем восстанавливали до металла.

Недавно опубликованы [124] данные о водородопроницаемых катализаторах в виде трубок с тонкопористыми стенками, изготовленных спеканием порошков никеля и молибдена с размером частиц порядка 1 мкм. Внутренняя поверхность трубки была обработана сероводородом при температуре 673 К до образования сульфидов указанных металлов. В трубку подавали гидрируемую жидкость или эмульсию угля, а водород поступал из кожуха реактора через поры стенок трубки. На этом катализаторе фенантрен и бензтиофен, растворенные в фенилциклогексане, на 16,5% превратились в бензол при 673 К и давлении $48 \cdot 10^5$ Па. Степень использования поданного водорода на реакции гидрирования и гидрокрекинга составляла от 0,49 до 0,98. При поступлении водорода через пористые стенки не наблюдалось отложения углистых продуктов на катализаторе, что немедленно происходило в случае прекращения подачи водорода и проникновения жидкости в поры трубки.

Пористые каталитические мембраны позволяют уменьшить по сравнению с непористыми мембранами градиент давления, который необходим для переноса заданного количества водорода через единицу времени. При протекании каталитической реакции на поверхности стенок пор увеличивается производительность единицы объема реактора по сравнению с таковой при непористых мембранных катализаторах той же геометрии. Механическая прочность пористых мембран выше, чем непористых, которые должны иметь гораздо меньшую толщину.

Недостатки пористых мембран заключаются в том, что водород проникает через них в виде молекул. Вследствие переноса через поры вместе с водородом и других веществ не реализуется сопряжение двух реакций без перемешивания всех участвующих в них веществ.

Соединить достоинства пористых и непористых мембранных катализаторов позволяет создание композиций, в которых очень тонкий слой, пропускающий только водород, нанесен на прочную, но газопроницаемую подложку. Возможности нанесения каталитически активного вещества на одну или обе поверхности мембраны рассматривались в [109—111]. Первые композитные мембранные катализаторы были получены [125] путем покрытия металлокерамического листа пленкой полидиметилсилоксана, на которую после вулканизации наносили слой палладия или его сплава. Проницаемость водорода через пленку полидиметилсилоксана возрастает с увеличением толщины слоя палладия до 80 нм [126]. На таком катализаторе при температуре 393 К циклопентадиен на 99% превращается в смесь из 93% циклопентена и 7% циклопентана. Производительность по циклопентену единицы массы палладия в композитном катализаторе в 100 раз выше, чем у мембранного катализатора [61, 62] в виде фольги толщиной 100 мкм. Получены композитные катализато-

ры, обе поверхности которых покрыты слоем палладия или его сплава.

Для изготовления композитных мембранных катализаторов требуется почти в 100 раз меньше драгоценных металлов на единицу поверхности, чем для изготовления фольги или трубок, но композитные катализаторы сложнее готовить и монтировать в реакторах, и температура их эксплуатации не может превышать 473 K, однако есть возможности для устранения перечисленных трудностей и недостатков.

Непористые мембранные катализаторы в виде фольги или трубок из некоторых палладиевых сплавов в настоящее время могут быть рекомендованы для селективного гидрирования при получении продуктов особой чистоты, в частности витаминов, лекарств, душистых веществ, фотореактивов и т. д. Производство этих катализаторов освоено промышленностью, разработаны конструкции соответствующих реакторов.

## 4.7. РЕАКТОРЫ С МЕМБРАННЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Реакторы с мембранными катализаторами в виде тонкостенных трубок (рис. 4.9, *а*) не обеспечивают [92, 127] протока во внутритрубном пространстве. Необходимый для сопряжения дегидрирования и гидрирования проток в обеих зонах реактора достигается по схеме 4.9, *б*, но в такой конструкции тонкостенные трубки обоими концами прикреплены к коллекторам, которые жестко связаны с корпусом реактора. Так как коэффициенты теплового расширения материалов корпуса реактора и мембранного катализатора трудно уравнять, изменения температуры вызовут напряжения и даже разрушение тонкостенных трубок. Устранить эту опасность позволяет конструкция, подобная теплообменнику с плавающей головкой, схема которой показана на рис. 4.9, *в*. В этой конструкции используют прямые трубки, что облегчает ее изготовление. Однако нижний коллектор затрудняет доступ реагентов, поступающих через донную трубу корпуса реактора, к нижним участкам трубок — мембранным катализаторам. Улучшить распределение реагентов в межтрубном пространстве позволяет конструкция, в которой нет нижнего коллектора, поскольку трубкам мембранного катализатора придана U-образная форма [128]. Это легко себе представить,

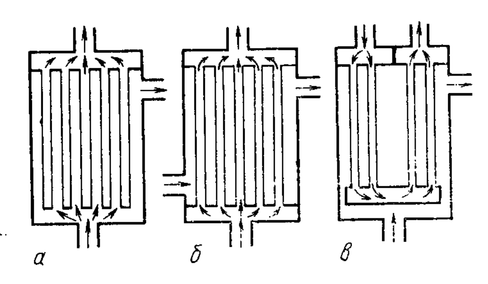



*Рис. 4.9.* Схемы реакторов с мембранным катализатором в виде трубок.



если рассматривать две ближайшие к оси реактора трубки (рис. 4.9, *в*) как прямые участки единой U-образной трубки. Тогда застойные зоны остаются только вблизи верхнего коллектора. Полностью устранить застойные зоны позволяют конструкции [129—131], в которых объем реактора разделен мембранным катализатором в виде тонкого листа на две системы узких камер и щелей. На плоских листах мембранного катализатора выдавливают полусферические выступы, которые обеспечивают постоянство расстояний между листами и упрочняют систему. Каналы в стенках корпуса реактора соединяют нечетные щели для подачи дегидрируемого вещества, а четные щели — для подачи гидрируемого вещества.

Цельнометаллические реакторы с мембранными катализаторами в виде тонких листов и тонкостенных трубок успешно выдержали длительные испытания по дегидрированию изоамиленов [98] и гидрированию циклопентадиена в циклопентен. Спроектирован, изготовлен и испытан реактор с 200 трубками из сплава палладий — никель длиной 1 м каждая. После 520 ч работы с 54 регенерациями катализатора сохранилась герметичность двух контуров реактора и воспроизведены результаты, полученные в лабораторных условиях по деалкилированию гомологов бензола.

Перечисленные конструкции реакторов позволяют использовать мембранные катализаторы как в виде тонкостенных трубок или фольги из палладиевых сплавов, так и пористые мембранные катализаторы. Если последние имеют столь же высокую коррозионную устойчивость, как и палладиевые сплавы, то возможно объединение стадий гидрирования и этерификации кислотами или ангидридами кислот, пример которого был приведен в разд. 4.3. Как уже отмечалось, отфильтровывать продукты от мембранного катализатора не требуется.

Кроме перехода к малооперационным процессам реакторы с мембранными катализаторами позволяют осуществить гидрирование по непрерывной технологии и удешевить аппаратуру. Дело в том, что гидрируемое вещество находится под атмосферным давлением, а водород под давлением до 40 МПа проходит внутри трубок, являющихся катализатором, и только их коллекторы и коммуникации должны быть рассчитаны на соответствующее давление. Отсутствие диспергирования мембранного катализатора при работе дает возможность устранить существующие потери драгоценных металлов катализаторов гидрирования.

## 4.8. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИЗА С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА

Участие гетерогенных катализаторов в процессах переноса атомов водорода к превращаемым молекулам и от них позволяет увеличить скорость и селективность гидрирования или дегидрирования. Это связано с изменениями состава поверхност-

ного, а в некоторых системах и приповерхностного слоя катализатора под влиянием водорода. Подача или отвод водорода через мембранный катализатор сохраняет в течение длительного времени концентрацию адсорбированного водорода, отличающуюся от равновесной с газовой фазой. Таким образом, расширяются возможности изучения концентраций реагентов на поверхности катализатора, подавления их адсорбционной конкуренции и влияния обратной реакции на целевой процесс.

Преимущества мембранных катализаторов перед обычными катализаторами гидрирования или дегидрирования по активности на единицу поверхности и по селективности позволяют создавать малооперационные технологические процессы производства особо чистых продуктов. Приведенные выше примеры таких процессов далеко не исчерпывают возможностей уже разработанных и испытанных мембранных катализаторов в виде трубок, фольги и полислойных композиций.

Фиксация комплексных соединений металлов на поверхности мембран открывает путь к росту степени использования драгоценного металла катализатора и дает возможность воздействовать на активность путем варьирования «мостика», связывающего комплекс с мембраной.

## 4.9. ЛИТЕРАТУРА


1. **Зелинский Н. Д., Глинка Н.** — Журн. Русск. Хим. Общества, 1911, т. 43, с. 1084—1091.
2. **Wieland H.** — Ber., 1912, Bd. 45, S. 484—493.
3. **Zelinsky N. D., Pavlov G. S.** — Ber., 1924, Bd. 57, S. 1066—1070.
4. **Zelinsky N. D., Pavlov G. S.** — Ber., 1933, Bd. 66, S. 1420—1422.
5. **Баландин А. А.** — Журн. Русск. Хим. Общества, 1929, т. 61, с. 909—931.
6. **Щеглова Н. А., Каган М. Я.** — ЖФХ, 1949, т. 23, с. 1083—1094.
7. **Braude E. A., Linstead R. P., Mitchell P. W. D.** — J. Chem. Soc., 1954, p. 3578—3585.
8. **Грязнов В. М., Шимулис В. И.** — Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 893—899.
9. **Грязнов В. М., Шимулис В. И.** — ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 870—873.
10. **Грязнов В. М.** — Кинетика и катализ, 1963, т. 4, с. 283—285.
11. **Грязнов В. М., Ягодовский В. Д. и др.** — Там же, 1962, т. 3, с. 99—102.
12. **Zelinsky N. D., Kazansky B. A.** — Ber., 1924, Bd. 57, S. 2055—2057.
13. **Фрейдлин Л. Х., Полковников Б. Д.** — Изв. АН СССР, ОХН, 1959, с. 721—726.
14. **Фрейдлин Л. Х., Полковников Б. Д., Егоров Ю. П.** — Там же, с. 910—915.
15. **Грязнов В. М.** — Усп. хим., 1963, т. 32, с. 433—456.
16. **Braude E. A. e. a.** — Nature (London), 1952, v. 169, p. 100—102.
17. **Burn D. e. a.** — Tetrahedron, 1965, v. 21, p. 1619—1624.
18. **Brieger G., Nestrick T. J.** — Chem. Rev., 1974, v. 74, p. 567—581.
19. **Лавровский К. П., Розенталь А. Л., Кабибужева А. К.** — Нефтехимия, 1967, т. 7, с. 864—867.
20. **Вольфсон И. С. и др.** — Нефтепереработка и нефтехимия, 1979, № 1, с. 37—40.
21. **Maurel R., Triki A.** — Bull. Soc. Chim. France, 1974, p. 1302—1306.
22. **Iwasawa Y., Mori H., Ogasawara S.** — J. Catal., 1980, v. 61, p. 366—373.
23. **Kindler K., Luhrs K.** — Ann., 1965, Bd. 685, S. 36—41.
24. **Бувалкина Л. А. и др.** — В кн.: Химия и хим. технология, Алма-Ата, Минвуз КазССР, 1976, с. 123.
25. **Andrews M. J., Pillai C. N.** — Indian J. Chem., Sect. B, 1978, v. 16 B, p. 465—468.
26. **Бувалкина Л. А., Дорохова Н. И., Сокольский Д. В.** — В кн.: Химия и хим. технология, Алма-Ата, Минвуз КазССР, 1978, с. 158.
27. **Kibby C. L., Swift H. E.** — J. Catal., 1976, v. 45, p. 231—241.
28. **De Beer V. H. J. e. a.** — Ibid., 1972, v. 27, p. 357—368.
29. **Schuit G. C. A., Gates B. C.** — AIChEJ, 1973, v. 19, p. 417—438.
30. **Okuhara T., Tanaka K.** — Catal. Rev. Sci. Eng., 1977, v. 15, p. 249—292.
31. **Tanaka Ka., Tanaka Ke., Miyahara K.** — J. Catal., 1979, v. 59, p. 423—429.
32. **Graham T.** — Phyl. Trans. Roy. Soc., 1866, v. 156, p. 415—438.
33. **Добычин Д. П., Фрост А. В.** — ЖФХ, 1934, т. 5, с. 1031—1038.
34. **Добычин Д. П., Фрост А. В.** — ЖФХ, 1936, т. 7, с. 742—753.
35. **Елагина Н. В., Зелинский Н. Д.** — ДАН СССР, 1939, т. 23, с. 789—791.
36. **Wagner C., Hauffe K.** — Z. Elektrochem., 1939, Bd. 45, S. 409—425.
37. **Казанский В. Б., Воеводский В. В.** — ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 633—636.
38. **Темкин М. И., Апельбаум Л. О.** — В кн.: Проблемы физической химии, вып. 1, М., Госхимиздат, 1958, с. 94—100.
39. **Темкин М. И., Апельбаум Л. О.** — В кн.: Проблемы кинетики и катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960, т. 10, с. 392.
40. **Хоменко А. А., Апельбаум Л. О., Темкин М. И.** — В кн.: Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск, РИО Сиб. отд. АН СССР, 1965, т. 3, с. 228.
41. **Ubbelohde A. R.** — J. Chem. Soc., 1949, p. 2008—2013.
42. **Wahlin H. B., Nauman V. O.** — J. Appl. Phys., 1953, v. 24, p. 42—44.
43. **Kowaka M., Joncich M. J.** — Mem. Inst. Sci. a. Ind. Res. Osaka Univ., 1959, v. 16, p. 107—111.
44. **Kowaka M.** — Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1960, v. 81, p. 1366—1370.
45. **Kowaka M., Joncich M. J.** — Mem. Inst. Sci. a. Ind. Res. Osaka Univ., 1959, v. 16, p. 113—117.
46. **Карпова Р. А., Твердовский И. П.** — В кн.: Труды ГИПХ, Л., 1962, с. 238.
47. **Wood B. J., Wise H.** — J. Catal., 1966 v. 5, p. 135—145.
48. **Erkelens J., Galway A. K., Kemball C.** — Proc. Roy. Soc. (London), 1961, A 260, p. 273—292.
49. **Wise H., Sancier K. M.** — J. Catal., 1963, v. 2, p. 149—151.
50. **Wood B. J.** — Ibid., 1968, v. 11, p. 30—34.
51. **Jolles R. S., Wood B. J., Wise H.** — Ibid., 1971, v. 21, p. 66—69.
52. **Aguilar G., Gryaznov V. M. e. a.** — React. Kinet. Catal. Lett., 1977, v. 7, p. 181—186.
53. **Inami S. H., Wood B. J., Wise H.** — J. Catal., 1969, v. 13, p. 397—403.
54. **Phillipson J. J., Wells P. B.** — Proc. Chem. Soc. (London), 1964, p. 222, 223.
55. Пат. 3702876, 1971 г. (США).
56. **Simmonds P. G., Shoemake G. R., Lovelock J. E.** — Analyt. Chem., 1970, v. 42, p. 881—885.
57. **Simmonds P. G., Smith C. F.** — Ibid., 1972, v. 44, p. 1548—1551.
58. **Gryaznov V. M., Pavlova L. F., Khlebnikov V. B.** — In: Mechanisms of hydrocarbon reactions, Symposium, 5—7 June 1973, Siofok, Hungary. Budapest, Akademiai kiado, 1975, p. 107—115.
59. **Хлебников В. Б. и др.** — В кн.: Анализ современных задач в точных науках, М., УДН им. П. Лумумбы, 1973, с. 164.
60. **Павлова Л. Ф. и др.** — В кн.: Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций, Москва, 9—13 сентября 1974 г., М., Научный совет по катализу АН СССР, 1974, препринт 98, с. 1—7.
61. **Смирнов В. С. и др.** — ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 647—650.
62. **Ермилова М. М. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, с. 1773—1775.
63. **Gryaznov V. M., Smirnov V. S., Slin'ko M. G.** — In: Proceedings of the Seventh International Congress on Catalysis. Tokyo, 30 June — 4 July 1980. Tokio, Kodauska Ltd., 1981, p. 224—234.

64. **Moro-Oka Y., Ozaki A.** — J. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5124—5128.
65. **Грязнов В. М. и др.** — Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 662—666.
66. **Жерносек В. М. и др.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 921—924.
67. **Темкин М. И.** — В кн.: Теоретические модели кинетики гетерогенных каталитических реакций. М., Наука, 1964, с. 559.
68. **Powell M. J. D.** — Computer J., 1964, v. 7, p. 155—162.
69. **Бейсембаева З. Т. и др.** — В кн.: Вторая Всесоюзная конференция по кинетике каталитических реакций. «Кинетика-2», Материалы конференции. Новосибирск, Институт Катализа СО АН СССР, 1975, т. 2, с. 104—111.
70. **Зеляева Е. А., Грязнов В. М.** — Изв. высших учебн. заведений. Химия и хим. технология, 1979, т. 22, с. 684—687.
71. **Inoue H., Nagamoto H., Shinkai M.** — Asahi garasu kogyo gijutsu shoreikai kenkyu hokoku, 1977, p. 277—294.
72. **Nagamoto H., Inoue H.** — Nippon kagaku kaishi, 1979, p. 1629—1635.
73. **Тарасова В. Е. и др.** — В кн.: II Всесоюзный семинар молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы нефтехимии», Уфа, 1979, 294 с.
74. **Грязнов В. М. и др.** — Изв. высших учебн. заведений. Химия и хим. технология, 1980, т. 23, с. 593—597.
75. **Грязнов В. М., Зеляева Е. А.** — ЖФХ, 1977, т. 51, с. 241—243.
76. **Смирнов В. С., Грязнов В. М.** — В кн.: Каталитический синтез и превращения гетероциклических соединений. Гетерогенный катализ. Рига, Зинатне, 1976, с. 20.
77. **Гиллер С. А., Грязнов В. М., Павлова Л. Ф. и др.** — Химия гетероцикл. соед., 1975, с. 599—601.
78. **Буленкова Л. Ф., Грязнов В. М., Ошис Я. Ф. и др.** — Изв. АН Латв. ССР, 1975, с. 696—700.
79. **Буленкова Л. Ф., Грязнов В. М., Павлова Л. Ф. и др.** — Там же, с. 701—704.
80. **Буленкова Л. Ф.** Канд. дис., Рига, Ин-т орг. синтеза АН Латв. ССР, 1978.
81. Справочник химика. Изд. 2-е, Л. — М., Химия, 1964, т. 3, с. 317.
82. **Галактионова Н. А.** Водород в металлах. Изд. 2-е. М., Металлургия, 1967. 303 с.
83. **Грязнов В. М., Мищенко А. П., Полякова В. П. и др.** — ДАН СССР, 1973, т. 211, с. 624—627.
84. **Маганюк А. П., Грязнов В. М.** — В кн.: Анализ современных задач в точных науках, М., УДН им. П. Лумумбы, 1973, с. 176.
85. **Грязнов В. М. и др.** — А. с. 540859, 1976 г. (СССР).
86. **Грязнов В. М., Караванов А. Н.** — Хим.-фарм. журн., 1979, № 7, с. 74—78.
87. **Грязнов В. М. и др.** — В кн.: Благородные металлы и их применение. Свердловск, **Институт** физики металлов Уральского научного центра АН СССР, 1971, с. 218—222.
88. **Смирнов В. С., Грязнов В. М., Лебедева В. И.** — В кн.: Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. М., Наука, 1974, с. 133—135.
89. **Смирнов В. С., Лебедева В. И., Грязнов В. М.** — ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 891—894.
90. **Коулсон Ч. А.** — В кн.: Теоретическая органическая химия. Доклады на симпозиуме, посвященном памяти Кекуле. М., Издатинлит, 1963, с. 66—72.
91. **Donaldson D. M., Robertson J. M.** — J. Chem. Soc., 1953, p. 17—23.
92. Пат. 124347, 1915 г. (США).
93. Пат. 3450500, 1969 г. (США).
94. **Грязнов В. М., Павлова Л. Ф., Ривера П. и др.** — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 1197—1202.
95. **Киперман С. Л.** Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., Наука, 1964. 607 с.
96. А. с. 215886, 1968 г. (СССР).
97. А. с. 256735, 1968 г. (СССР).
98. **Смирнов В. С., Грязнов В. М., Лиакумович А. Г. и др.** — Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 29—35.
99. **Orekhova N. V. e. a.** — Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1975, v. 3, p. 415—420.
100. **Орехова Н. В. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1976, с. 2602—2603.
101. **Лукьянов Б. Н., Ермилова М. М., Орехова Н. В.** — **Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 679—683.**
102. **Сарылова М. Е., Мищенко А. П., Грязнов В. М. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, с. 430—432.
103. **Михаленко Н. Н., Храпова Е. В., Грязнов В. М.** — Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 189—192.
104. А. с. 256745, 1968 г. (СССР).
105. А. с. 315389, 1971 г. (СССР).
106. А. с. 333963, 1971 г. (СССР).
107. **Шилов Н. А.** О сопряженных реакциях окисления. М., 1905. 254 с.
108. **Vesterberg R., Braun W.** — Ber., 1932, Bd. 65, S. 1473—1476.
109. А. с. 274092, 1969 г. (СССР).
110. **Грязнов В. М.** — ДАН СССР, 1969, т. 189, с. 794—796.
111. **Грязнов В. М.** — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 640—645.
112. **Грязнов В. М. и др.** — ДАН СССР, 1970, т. 190, с. 144—147.
113. **Тюряев И. Я., Колобихин В. А.** — Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 429—434.
114. Пат. 3290406, 1966 г. (США).
115. **Смирнов В. С., Грязнов В. М., Орехова Н. В. и др.** — ДАН СССР, 1975, т. 224, с. 391—393.
116. **Лукьянов Б. Н., Слинько М. Г. и др.** — В кн.: V Всесоюзная конференция по моделированию химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих реакторов «Химреактор-5». Тезисы докладов. Уфа, Отделение физикохимии и технологии неорганич. материалов **АН СССР, 1974, вып. 1,** с. 96.
117. **Gryaznov V. M., Smirnov V. S., Slin'ko M. G.** — In: Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis. Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1973, v. 2, p. 1139.
118. **Gryaznov V. M., Smirnov V. S., Slin'ko M. G.** — In: Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis. London, The Chemical Society, 1976, v. 2, p. 894.
119. **Михаленко Н. Н., Храпова Е. В., Грязнов В. М.** — Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 354—357.
120. **Эмануэль Н. М.** — Хим. пром., 1980, с. 643—646.
121. Пат. 2206773, 1940 г. (США).
122. Пат. 3361839, 1968 г. (США).
123. **Давтян О. К.** — В кн.: Труды Одесского гос. ун-та им. И. И. Мечникова. Сб. хим. факультета. Одесса, 1954, т. 4, с. 239.
124. **Karr C., Jr., McCaskill K. B.** — Concept and use of hydrogen permeable catalysts. Morgantown, West Virginia, US Department of Energy, 1978, p. 38.
125. А. с. 593351, 1977 г. (СССР); Пат. 4132668, 1979 г. (США).
126. **Ермилова М. М., Гогуа Л. Д., Грязнов В. М. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, с. 775—778.
127. Пат. 3210162, 1965 г. (США).
128. Пат. 3779711, 1973 г. (США).
129. Пат. 3876555, 1974 г. (США).
130. Пат. 4014657, 1977 г. (США).
131. Пат. 3849076, 1974 г. (США).

## CATALYTIC HYDROGEN TRANSFER REACTIONS

*V. M. Gryaznov*

Summary

This review enfolds three processes of hydrogen atoms'migration to the hydrogenated molecules and from the dehydrogenated molecules: a) hydrogen disproportionation between identical or different molecules on a heterogeneous catalyst, b) hydrogenation or dehydrogenation with hydrogen transfer through the catalyst and c) these reactions coupling on diverse surfaces of the same hydrogen — porous catalyst. The influence of the catalyst on hydrogen transfer increases in this sequence.

Hydrogen introduction through the membrane catalyst is a method of producting of extremely pure substances, including the products of incomplete hydrogenation which are unstable in hydrogen atmosphere. Hydrogen withdrawal from the dehydrogenation zone through the membrane catalyst increases the rate and the selectivity of this reaction. The coupling of dehydrogenation and hydrogenation combines the mentioned advantages.

Three types of the membrane catalysts — porous, non — porous and compositional — are described as well as the reactor designs.

УДК 548.31

# 5. СТАТИСТИЧЕСКАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

*П. М. Зоркий*

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Знаем ли мы, как построено кристаллическое вещество?

Положительно отвечая на этот вопрос, не будем забывать, что конкретное описание какой бы то ни было структуры можно дать лишь в форме модели, более или менее полно отражающей сумму наших знаний об объекте исследования. Но чаще всего даже очень хорошая модель не адекватна сумме известных фактов, со временем этот диссонанс усиливается и порождает новую модель.

Впрочем, на определенных этапах научного прогресса можно мириться и с недостаточно корректной моделью, при условии, что она стимулирует развитие новых представлений. При этом время от времени необходимо проверять перспективность и степень совершенства используемого аппарата. Это и является целью настоящей статьи применительно к органическому (молекулярному) кристаллу.

Наиболее существенной чертой современной модели идеального кристаллического вещества является ее трехмерная периодичность. Уже в работах Бравэ (1811—1863) модель кристаллического вещества предстала в виде решетчатой системы материальных точек и выглядела приблизительно так, как мы видим сегодня строение молекулярного кристалла (в статическом варианте): объединенные в молекулы точечные атомы внутри идентичных элементарных ячеек. Представление о кристалле как о решетчатом расположении точечных атомов позволило Лауэ в 1912 г. предсказать, обнаружить и интерпретировать дифракцию рентгеновских лучей. Открытие Лауэ положило начало рентгеноструктурному анализу.

С этого момента сведения о расположении атомов в кристалле приобретают силу экспериментального факта и развитие модели кристаллического вещества становится многоплановым. Ионы в кристалле предстают как взаимодействующие силовые центры, рассчитывается энергия кристаллической структуры, кристаллография смыкается с термодинамикой (Борн). Еще до Бравэ предпринимались попытки представить кристаллы как упаковки шаров, разнообразных полиэдров, эллипсоидов. В 20-х годах модель кристаллического вещества, построенная из шарообразных атомов или ионов, вновь интенсивно разрабатывается, но уже с учетом реальных межатомных расстояний — возникают системы кристаллохимических радиусов (Вазашерна, Гольдшмидт, Полинг). Стремление приблизить модель к реальности приводит к обстоятельному изучению дефектов кристаллической структуры (Френкель, Шоттки). На основе квантовой механики создается теория ковалентных связей, и атомы в кристалле оказываются соединенными электронными перемычками (Полинг). Наконец, развитие квантовой теории твердого тела, рентгеноструктурного анализа и нейтронографии позволяет приступить к конкретному изучению трехмерно-периодической структуры, в которой ядра атомов погружены в непрерывное распределение электронной плотности, — такой подход стал реальным только сегодня.

Вместо единой модели возникает целый спектр ее вариантов. Затруднительно дать их полный перечень. Необходимо, однако, выделить особо динамическую модель, в которой каждый атом вещества находится в непрерывном колебательном движении, кристалл в целом предстает как суперпозиция стоячих волн, а решетка существует лишь как усредненное состояние. Эта модель была создана Борном («Динамика кристаллических решеток», 1915; «Атомная теория твердого состояния», 1923). В последние годы она бурно развивается в основном потому, что открылись два мощных источника экспериментальной информации о колебательном движении в кристаллах: спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов и современный рентгеноструктурный анализ, который позволяет определять в анизотропном приближении среднеквадратичные смещения атомов.

Развитие модели кристаллического вещества, о котором мы говорили, в значительной своей части происходило в 20-е и 30-е годы на базе ионных, металлических и ковалентных кристаллов. Лишь в 50-е годы совершенствование аппаратуры и методики рентгеноструктурного анализа открыло путь к систематической расшифровке достаточно сложных органических структур. Создание соответствующего варианта модели стало актуальным и доступным. Именно тогда сформировалось представление о молекулярных упаковках*, и весьма несовершенная на первый взгляд модель, в которой каждый атом представляется шариком, а молекула — совокупностью перекрывающихся сфер, оказалась довольно тонким и надежным инструментом. Вскоре на базе этих идей был разработан универсальный метод расчета энергии межмолекулярных взаимодействий — атом-атомное приближение.

Параллельно развивалась систематика органических кристаллов. Понятие структурного типа, лежавшее в основе классифи-

* Первые шаги в этом направлении были сделаны еще в 30-е годы Полингом и другими исследователями, но лишь в работах Китайгородского концепция упаковки применительно к молекулярному кристаллу приобретает определенную законченность.

кации простых неорганических структур, в органической кристаллохимии трансформировалось в более общий таксон — структурный класс. Это позволило охарактеризовать общую картину строения органических кристаллов, а затем и объяснить ее на основе метода симметрии потенциальных функций. Последнее десятилетие ознаменовано интенсивным и успешным развитием работ по динамике органических кристаллов.

В итоге возникла своеобразная ситуация. Органическая кристаллохимия, которая, казалось бы, имеет дело с более сложными объектами и как самостоятельная ветвь науки сложилась позже, чем неорганическая кристаллохимия, сегодня вырвалась вперед. Главная причина этого достаточно ясна. Интерпретация большинства неорганических структур, по-видимому, невозможна без проведения корректных квантовохимических расчетов. Для основной массы органических веществ вполне удовлетворительно работает классическая механика, и это открывает простор для широкого развития эмпирических и полуэмпирических методов.

В первой части настоящего обзора последовательно рассмотрены статистические данные о топологии органических кристаллических структур и их интерпретация на основе представлений о симметрии потенциальных функций, аппарат ван-дер-ваальсовых атомных радиусов и теория плотной упаковки молекул, описание межмолекулярных взаимодействий в атом-атомном приближении. Это дает возможность осветить три важных аспекта (три варианта) статической модели органического кристалла. Во второй части рассмотрены данные о динамике органических кристаллических структур (фононные спектры и тензоры среднеквадратичных смещений атомов и молекул), а также пути прямого расчета термодинамических функций органического кристаллического вещества.

Читатель, несомненно, почувствует различие в стиле изложения этих двух частей. Оно не случайно и обусловлено положением дел: если в статической модели мы уже вышли на уровень обобщений и занимаемся их уточнением, то динамическая модель пока переживает свой феноменологический период.

СОДЕРЖАНИЕ





## 5.1. СТАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Термином «статическая модель кристаллической структуры» (или, короче, «статическая структура кристалла») принято обозначать совокупность точек, координаты которых соответствуют среднему во времени положению атомных ядер в кристалле. Основной источник сведений о кристаллических структурах*— рентгеноструктурный анализ [1]. Этот экспериментальный метод дает не координаты ядер, а координаты максимумов электронной плотности, но последние в пределах реальной погрешности рентгеноструктурного анализа (0,001—0,002 нм) обычно не отличаются от координат ядер (если не говорить об атомах водорода). Это установлено при сравнении результатов рентгеноструктурных исследований с данными структурной нейтронографии [2], которая позволяет непосредственно определять среднее положение атомных ядер. К сожалению, нейтронография пока слишком дорогой и не всегда применимый метод**. Поэтому она в основном дополняет рентгеноструктурную информацию (например, такими важными сведениями, как точные координаты протонов).

Идеальная кристаллическая структура обладает трехмерной периодичностью, т. е. характеризуется пространственной решеткой, и состоит из тождественных элементарных ячеек. Реальные кристаллические вещества чаще всего хорошо описываются в приближении идеальной решетки. Впрочем, при этом надо исключить из их числа достаточно широко распространенные структуры, в которых трехмерная упорядоченность имеет статистический характер, а также так называемые *OD*-структуры [3], неупорядоченные в одном или двух измерениях. Фазы, имеющие такое строение, обычно считают неравновесными или метастабильными.

Немаловажное обстоятельство заключается в том, что решетчатое строение равновесных твердых тел до настоящего времени в строгой математической форме вывести из общих законов термодинамики не удалось.

В монографиях и учебниках по физике твердого тела и кристаллографии вопрос о причинах существования кристаллов обычно не обсуждается (см. например [4]). Впрочем, иногда приходится встречаться с рассуждениями такого рода: «Если в веществе атомы движутся не слишком активно, они сцепляются и располагаются в конфигурации с наименьшей энергией. Если атомы где-то разместились так, что их расположение отвечает самой низкой энергии, то в другом месте атомы создадут такое

* Далее для краткости мы будем опускать эпитет «статическая», пока (во второй части статьи) речь не пойдет о «динамической» кристаллической структуре.

** В частности, для нейтронографического определения структуры требуется гораздо более крупный монокристалл, чем для рентгеноструктурного анализа.

же расположение. Поэтому в твердом веществе расположение атомов повторяется» [5]. Заметим, что, поскольку объем той области, в которой достигнуто оптимальное расположение атомов, формулировкой никак не ограничен, все сказанное в полной мере относится и к жидкости, и к газу, если они состоят из молекул, содержащих хотя бы по два атома. Например, в метане (в любой фазе) ближайшее окружение атомов одинаково. Подобные рассуждения маскируют проблему кажущейся легкостью ее решения.

Глубже вопрос рассмотрен в монографии [1]. Здесь обоснование «принципа микропериодичности» сводится, по существу, к двум утверждениям: 1) в веществе можно выделить малый конечный объем (малый потому, что «межатомные силы в основном короткодействующие»), в котором достигается энергетически оптимальная конфигурация атомов, причем химический состав этого объема соответствует одной или нескольким формульным единицам данного вещества; наличие в рассматриваемой бесконечной системе множества таких совершенно идентичных (вместе со всем своим содержимым) объемом представляется очевидным; 2) в каждом из выделенных объемов найдется точка, эквивалентная аналогичной точке другого такого же объема (по отношению к бесконечной совокупности атомов вещества).

Но и в этом обосновании есть изъяны. Второе утверждение фактически означает, что в анализируемом веществе имеется правильная система точек в смысле Гильберта (если для каждой точки построить пучок векторов, соединяющих ее с другими точками, то все такие «ежи» окажутся тождественно или зеркально равными). Правильная система, как доказал Шенфлис, действительно обладает трехмерной периодичностью, если принять условия однородности и дискретности [6]. Следовательно, это утверждение равносильно констатации решетчатого строения вещества. Однако оно никоим образом не вытекает из первого утверждения, которое, кстати, справедливо для все того же жидкого и газообразного метана.

Основная трудность, с которой мы здесь сталкиваемся, заключается в том, чтобы преодолеть пропасть между минимальной энергией вещества в конечном объеме и минимальной энергией бесконечной системы атомов или молекул (в расчете на моль, например). Заметим, что оптимизация по энергии небольшого кластера (хотя, возможно, это и не имеется в виду в книге [1]) в общем случае наверняка приведет к конфигурации, существенно отличающейся от любого фрагмента кристалла.

Анализ вопроса приводит нас к работам математиков. Мнение Делоне, который внес столь значительный вклад в математическую кристаллографию, некогда сводилось к следующему: «Причины принципиально, как нам кажется, весьма важного обстоятельства, что кристаллическое вещество слагается из совершенно одинаковых ячеек, содержащих лишь сравнительно небольшое число атомов, а особенно механизм образования таких ячеек, пока совершенно не выяснены» [6]. Со времени написания этих слов прошло без малого полвека. Что изменилось за это время?



По-видимому, именно Делоне и его ученики сделали в последние годы важный шаг к решению обсуждаемой проблемы. Ими было доказано [7], что если каждая точка дискретной и однородной системы одинаково окружена в пределах сферы конечного радиуса $\rho$, то система является правильной (а следовательно, решетчатой). Высказано [8] предположение, хотя это еще нужно доказать, что теорема будет верна, если принять $\rho = 4R$ (где $R$ — радиус шара однородности). Следовательно, если атомы определенного вида одинаково окружены в некотором конечном объеме и в то же время достаточно сближены, то их расположение неизбежно будет трехмерно-периодическим. Не здесь ли кроется возможность перекинуть мост через пропасть между конечным и бесконечным? Впрочем, еще предстоит перевести все это на язык термодинамики.

Возможно, однако, что решение задачи окажется совсем иным.

Пусть вблизи молекулы $O_0$ находится такая же молекула $O_1$, причем первая преобразуется во вторую поворотом $F$ в сочетании со сдвигом $\mathbf{X}$ (вводимые здесь обозначения потребуются нам и в дальнейшем). Допустим, что при некоторых конкретных $F'$ и $\mathbf{X}'$ энергия взаимодействия молекул $O_0$ и $O_1$ намного ниже, чем при любых других (узкий и глубокий минимум на поверхности потенциальной энергии), иными словами, при $F'$ и $\mathbf{X}'$ относительное расположение оказывается особо выгодным. Для того чтобы такая ситуация реализовалась, форма молекул должна быть весьма экзотической, но нас интересует принципиальная сторона дела. Предположим, далее, что $F'$ — это поворот на иррациональное число градусов. Тогда, пристраивая оптимальным способом молекулу $O_1$ к молекуле $O_0$, а затем — совершенно аналогично молекулу $O_2$ к молекуле $O_1$ и т. д., мы получим апериодическую спираль. С помощью трансляции (сдвига) $\mathbf{t}_1$ построим из таких спиралей энергетически наиболее выгодный слой и, наконец, наложим такие слои оптимальным способом с помощью трансляции $\mathbf{t}_2$. Мы получим структуру, которая периодична лишь в двух измерениях, и в то же время она заведомо выгоднее, чем любое трехмерно-периодическое расположение таких молекул, если достаточно глубок и узок минимум, отвечающий данным $F'$ и $\mathbf{X}'$. Не исключено, что можно также построить и расположения молекул (или атомов), обладающие минимальной энергией, но лишенные какой бы то ни было периодичности.

Полученная модель приводит к следующему заключению: твердое вещество, т. е. вещество, где частицы не совершают поступательных движений, может находиться в равновесном, стабильном состоянии и при этом не быть трехмерно-периодичес-

ким. Тогда решетчатое строение твердого тела не является неизбежным следствием законов термодинамики.

Впрочем, описанная модель маловероятна. Это доказывает сама природа, создающая столь многообразные трехмерно-периодические постройки из весьма различных частиц. Но возможность рассмотренной ситуации заставляет пересмотреть постановку задачи: требуется доказать, что решетчатое расположение атомов — наиболее вероятный, хотя и не единственный способ достижения минимальной энергии в твердом теле.

В настоящем обзоре в наше поле зрения попадают только полностью упорядоченные кристаллические вещества, а следовательно, их трехмерная периодичность будет для нас несомненным фактом. Еще одна существенная черта рассматриваемого круга веществ (органических кристаллов) — наличие четко выраженных молекул. В кристаллах без специфических межмолекулярных взаимодействий, более сильных, чем обычные ван-дер-ваальсовы, кратчайшие межъядерные расстояния X—Y (внутри молекул) и X...Y (между ними) различаются не менее чем на 0,1 нм, что на два порядка превышает вероятную погрешность рентгеноструктурного анализа. Поэтому не представляет труда выделить молекулы совершенно однозначно, и такое выделение позволяет успешно интерпретировать множество разнообразных фактов. Не вносят серьезных осложнений и специфические межмолекулярные взаимодействия (Н-связи и другие), которые хотя и уменьшают различие внутри- и межмолекулярных связей, но не настолько, чтобы возникала неопределенность. Следовательно, несмотря на оговорки, к которым приводит строгий квантовомеханический подход [9], в органическом кристаллическом веществе молекулы предстают как объективная реальность, и это служит надежной основой органической кристаллохимии.

Более того, для многих органических веществ (например, для ряда ароматических углеводородов) оказывается весьма эффективным так называемое приближение жестких молекул. При таком подходе считают, что геометрия молекул (которую благодаря накопленному опыту мы можем во многом предвидеть *a priori*) не меняется сколько-нибудь существенно при изменении способа их укладки, при фазовых превращениях.

Последнее дает возможность охарактеризовать статическую модель кристалла с помощью совокупности структурных параметров, в число которых в общем случае входят: линейные и угловые параметры ячейки $a$, $b$, $c$, $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, координаты центров масс симметрически независимых молекул $X_i$, $Y_i$, $Z_i$ эйлеровы углы, характеризующие ориентацию этих молекул, $\varphi_i$, $\theta_i$, $\psi_i$. Такой способ описания статической модели органического (шире — молекулярного) кристалла можно распространить и на случай частично нежестких молекул, например, молекул, в которых возможны повороты отдельных групп вокруг ординарных связей; тогда в число структурных параметров придется включить торсионные углы, характеризующие эти повороты.



Многие вопросы, излагаемые ниже, связаны с анализом, вычислением и минимизацией потенциальной энергии кристаллической структуры $U$, которая рассматривается как функция структурных параметров. В виде такой функции можно представить и свободную энергию $F$, добавив к числу независимых параметров температуру и давление. Однако в последнем случае при конкретном расчете придется учесть колебательное движение молекул, что приведет нас к динамической модели кристалла.

### 5.1.1. СТРУКТУРНЫЕ КЛАССЫ И МЕТОД СИММЕТРИИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ

Обращаясь к картине строения органического кристалла [10], в первую очередь отметим неукоснительно выполняющийся факт: в трехмерно-периодическом веществе молекулы всегда расположены по закону, предписываемому одной из 230 пространственных (федоровских) групп симметрии [11]. Однако уже первые обобщения итогов рентгеноструктурного исследования органических кристаллов [12, 13] показали, что структуры распределены по пространственным группам крайне неравномерно: некоторые группы превалируют (так, на долю группы $P2_1/c$ — королевы пространственных групп — приходится около трети всех изученных веществ), другие группы встречаются редко, большинство теоретически возможных групп практически не реализуется.

Но само по себе указание федоровской группы еще не характеризует расположение молекул даже в общих чертах. Каждой из таких групп соответствует определенный набор систем эквивалентных позиций (орбит), и каждая из орбит характеризуется точечной группой, описывающей симметрию позиции. Молекулы в кристалле занимают одну или несколько орбит с одинаковой или разной точечной симметрией.

Совокупность структур с одинаковой пространственной симметрией и одинаковым размещением молекул по орбитам мы называем структурным классом [14]. Некоторые типичные структурные классы представлены на рис. 5.1, где молекулы изображены в виде овалов и обозначены с помощью весьма удобных рациональных символов [15]. В первых трех классах молекулы занимают одну орбиту, в четвертом — две орбиты (две системы центров инверсии); на рис. 5.1, *г* молекулы, расположенные на второй орбите, изображены двойными овалами. Обозначения структурных классов, приведенные в подрисуночных подписях, содержат запись федоровской группы, число молекул в ячейке $Z$ и точечную симметрию занятых молекулами позиций (в скобках). Примеры конкретных кристаллических

веществ, относящихся к этим классам:

| Структурный класс | Вещества |
|---|---|
| $P2_12_12_1$, $Z=4(1)$ | 2,4-Динитрофенол [16], α-мальтоза [17] |
| $P2_1/c$, $Z=4(1)$ | Фенилбензоат [18], *п*-фторбензойная кислота [19] |
| $P2_1/c$, $Z=2(\bar{1})$ | Нафталин [20], 2,2′-бихинолин [21] |
| $P2_1/c$, $Z=4(\bar{1},1)$ | Толан [22, 23], 6,12-диметилантантрен [24] |

Статистические данные о распределении органических кристаллов по структурным классам — это и есть общая картина их строения. Результаты, полученные в работе [25] на основе анализа 5002 гомомолекулярных (т. е. построенных из химически одинаковых молекул) кристаллических структур, представлены в табл. 5.1.

Для анализа этих данных удобно рассортировать структурные классы, что приводит к выделению четырех хиральных типов [26]. Первый из них — тип *A* — объединяет кристаллы, в которых молекулы, относящиеся к одной орбите, обладают одинаковой хиральностью (все эти молекулы — левые или, наоборот, правые). Последнее обусловлено тем, что федоровская группа не содержит отражательных элементов симметрии. Кристаллы типа *A* в отличие от остальных оптически активны*. Напротив, кристаллы типа *B* — рацематы. Здесь благодаря наличию в федоровской группе отражательных элементов каждая орбита объединяет молекулы с противоположной хиральностью. В кристаллах типа *C* молекулы занимают частные положения (в центрах инверсии, на плоскостях зеркального отражения); поэтому молекулы ахиральны. Наконец, редкий тип *D* содержит одновременно орбиты, характерные для типа *B*, и орбиты с ахиральными молекулами, свойственные типу *C*. Распределение органических гомомолекулярных кристаллов по хиральным типам таково: *A* — 28,4%, *B* — 55,6%; *C* — 15,8%, *D* — 0,3%. Федоровская симметрия запрещает существование каких-либо иных типов.

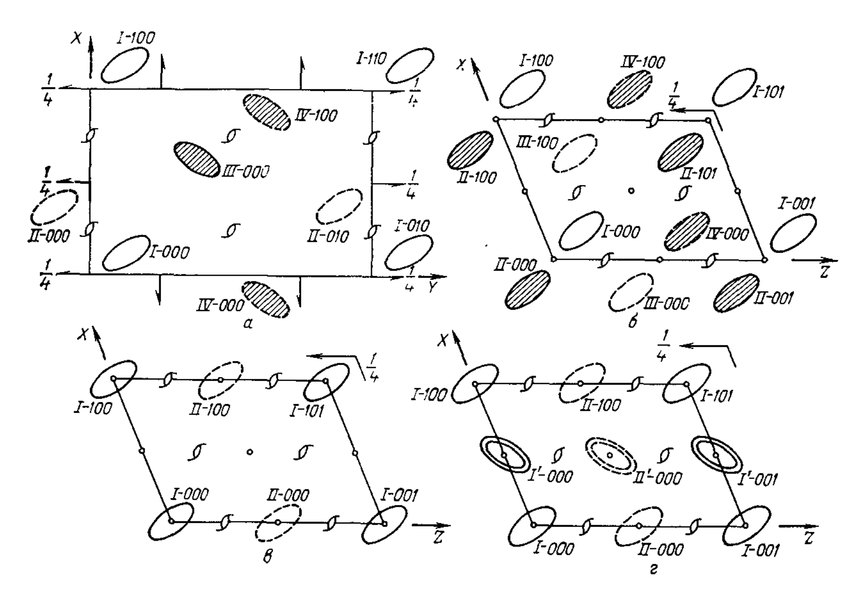



*Рис. 5.1.* Расположение молекул в кристаллах структурных классов $P2_12_12_1$, $Z=4(1)$ (*а*), $P2_1/c$, $Z=4(1)$ (*б*), $P2_1/c$, $Z=2(\bar{1})$ (*в*) и $P2_1/c$, $Z=(\bar{1},\bar{1})$ (*г*) (штриховым контуром показаны молекулы, которые расположены на высоте, равной половине соответствующего периода решетки; заштрихованы молекулы, обращенные к наблюдателю «обратной» стороной).



*Таблица 5.1. Наиболее распространенные структурные классы гомомолекулярных органических кристаллов*

| Структурный класс | Число структур | Доля*, % | Доля**, % |
|---|---|---|---|
| Тип *A* | | | |
| $P2_12_12_1$, $Z=4(1)$ | 798 | 56,1 | 16,0 |
| $P2_1$, $Z=2(1)$ | 352 | 24,8 | 7,0 |
| $P2_1$, $Z=4(1,1)$ | 63 | 4,4 | 1,3 |
| Тип *B* | | | |
| $P2_1/c$, $Z=4(1)$ | 1429 | 51,4 | 28,6 |
| $P\bar{1}$, $Z=2(1)$ | 289 | 10,4 | 5,8 |
| $Pbca$, $Z=8(1)$ | 203 | 7,3 | 4,1 |
| $C2/c$, $Z=8(1)$ | 136 | 4,9 | 2,7 |
| $C2/c$, $Z=4(2)$ | 132 | 4,8 | 2,6 |
| $P2_1/c$, $Z=8(1,1)$ | 124 | 4,5 | 2,5 |
| $Pna2_1$, $Z=4(1)$ | 107 | 3,8 | 2,1 |
| Тип *C* | | | |
| $P2_1/c$, $Z=2(\bar{1})$ | 311 | 39,5 | 6,2 |
| $P\bar{1}$, $Z=1(\bar{1})$ | 95 | 12,1 | 1,9 |
| $Pnma$, $Z=4(m)$ | 93 | 11,8 | 1,9 |
| $P2_1/m$, $Z=2(m)$ | 37 | 4,7 | 0,7 |
| $Pbca$, $Z=4(\bar{1})$ | 34 | 4,3 | 0,7 |
| $C2/c$, $Z=4(\bar{1})$ | 32 | 4,1 | 0,6 |

* От числа структур, относящихся к данному хиральному типу.
** От общего числа структур.

В пределах каждого хирального типа выделяется несколько распространенных структурных классов (см. табл. 5.1). Из таблицы видно, что шесть наиболее широко представленных классов охватывают 67,7% всех структур, а на долю трех из этих классов (см. рис. 5.1, *а—в*) самых представительных в своих типах, приходится несколько более половины структур. Всего, по

* Строгости ради следует отметить возможность особого случая, когда в кристалле типа *A* молекулы занимают две или более орбит и молекулы, относящиеся к разным орбитам, оказываются зеркально равными. Тогда кристалл не будет оптически активным.

данным статистического анализа [25], насчитывается 190 структурных классов органических кристаллов, но 114 из них имеют лишь 1—2 представителей, т. е. являются аномальными.

Таким образом, картина строения органических гомомолекулярных кристаллов такова. Некоторые весьма немногочисленные способы расположения молекул встречаются очень часто. Существует, кроме того, несколько десятков сравнительно редких вариантов формирования кристалла. Прочие известные способы укладки молекул уникальны. Эти обобщения, судя по предварительным заключениям [27], можно распространить и на гетеромолекулярные кристаллы, однако здесь число реализующихся способов расположения молекул существенно больше.

Статистические данные подтверждают сформулированный Китайгородским [12] принцип, согласно которому молекулы чаще всего теряют в кристаллах собственные элементы симметрии (за исключением центра инверсии). При этом в случае жестких молекул подразумеваются лишь небольшие искажения (обычно лежащие в пределах погрешности рентгеноструктурного анализа), поскольку слабое поле межмолекулярных сил не может внести существенного искажения в поле внутримолекулярных взаимодействий; сравнительно легко осуществляются лишь повороты отдельных группировок атомов вокруг ординарных связей. Однако потеря собственной симметрии практически всегда означает, что такой симметрии лишено окружение, в котором находится молекула.

Что же касается сохранения центра инверсии, то это важное обстоятельство было впервые отмечено Китайгородским [12] и получило название принципа центросимметричности. Этот принцип, однако, не имеет абсолютного характера. В работе [28] был проведен соответствующий статистический анализ по 387 веществам, молекулы которых в свободном состоянии (идеальная симметрия) должны быть центросимметричными. Оказалось, что в 8% случаев такие молекулы, попадая в кристалл, не располагаются в центрах инверсии. В более поздней работе [29] (статистика по 594 структурам) приводится близкий результат — 6,2%.

Впрочем, не так уже редко молекулы в кристалле сохраняют и другие элементы симметрии. Так, согласно исследованию [28] в 43% случаев сохраняется ось 2, в 10% случаев — плоскость *m*; неожиданно высокой оказалась частота сохранения оси $\bar{4}$ (70%), хотя в огромном большинстве случаев оси высшего порядка утрачиваются. Статистика показывает, что если молекула имеет несколько элементов симметрии, то весьма маловероятно, чтобы она сохранила более чем один из них.

Обычно молекулы в кристалле занимают только одну орбиту. Это значит, что все они одинаковы по своей геометрии и находятся в одинаковом окружении. Вместе с тем известны кристаллы (их около 8,3% [25]), в которых химически одинаковые молекулы располагаются по двум или даже нескольким орбитам.



Примером является уже упоминавшаяся структура толана (см. рис. 5.1, *г*). В таких кристаллах симметрически независимые молекулы в принципе могут иметь разное строение, поэтому эти кристаллы называют квазигетеромолекулярными.

Квазигетеромолекулярные кристаллы вызывают особый интерес, поскольку в них мы встречаемся с двумя специфическими явлениями. Во-первых, в 2—3% случаев (из упомянутых выше 8,3%) молекулы, независимые по федоровской группе, действительно имеют качественно различную геометрию: это — конформеры или геометрические изомеры [30, 31]. Такие молекулы закономерно чередуются в кристаллической структуре и находятся в непосредственном контакте; поэтому явление было названо контактной конформерией. Во-вторых, в тех случаях, когда симметрически независимые молекулы все-таки равны или близки по своей геометрии, они обычно преобразуются друг в друга нетривиальными локальными операциями, не входящими в федоровскую группу [32, 33]. Этот эффект был назван (может быть, не совсем удачно) сверхсимметрией и дал основание для разработки аппарата нефедоровских пространственных групп (групп сверхсимметрии) [32].

В типичных, наиболее широко распространенных структурных классах закон расположения молекул достаточно прост (см. рис. 5.1). На этом фоне выделяются и вызывают особый интерес своеобразные «монстры» с причудливыми, сложными молекулярными укладками. Впрочем, аномальная структура может быть совсем простой, но ее уникальность заставляет отнести и такой кристалл к разряду монстров.

Структура-монстр имеет одну из следующих особенностей.

1. Полное сохранение в кристалле высокой собственной симметрии молекулы. Один из самых экзотических примеров — октаметилспиро[5, 5]пентасилоксан, кристаллизующийся [34] в структурном классе $I4_1/amd$, $Z=4$ ($\bar{4}2m$). Схематическое изображение этой структуры и формулы молекулы можно найти в [10].

2. Большое число орбит, занятых молекулами, что естественно приводит к высоким значениям $Z$. Абсолютный рекорд среди таких веществ с 1963 г. держит селенокарбамид [35, 36], в котором молекулы занимают девять орбит [структурный класс $P3_1$, $Z=27(1^9)$]. Иногда молекулы занимают орбиты с разной симметрией позиции. Свежий и неожиданный пример такого рода — 2,3-диметил-2,3-бутандиол (пиканол) [37], относящийся к структурному классу $C2/c$, $Z=16(1, 2, \bar{1})$.

3. Реализация редкостной пространственной группы. Примером является дифенилтеллурдибромид [38] — структурный класс $I4_1$, $Z=4(2)$.

Маловероятно, что в ближайшем будущем удастся понять природу этих монстров (задача состоит в том, чтобы объяснить, почему именно для данных соединений возникают такие уникальные укладки). Однако общая картина строения органиче-

ских молекулярных кристаллов — их распределение по типичным структурным классам — вполне поддается интерпретации.

Некоторые качественные соображения о причинах предпочтительности того или иного способа построения кристалла содержались еще в работах Новаки [38]. Китайгородский [12] вывел оптимальные пространственные группы (и фактические структурные классы) из принципа плотной упаковки молекул (см. разд. 5.1.2)*.

Отдельные попытки более или менее полного анализа такого рода появляются время от времени и в других работах. Так, в работе [39] была построена кристаллографическая субординация органических веществ. Структуры были разделены на два семейства, прототипами которых являются метан [кристаллы с ориентационной неупорядоченностью, относящиеся к классу $Fm3m$, $Z=4(m3m)$] и бензол [класс $Pbca$, $Z=4(1)$]. Затем были построены ряды структур, в которых последовательное замещение атомов и атомных группировок в молекулах сопровождается морфотропными превращениями — переходами от данной пространственной группы к ее подгруппам при сохранении типа решетки. В работе [40] были отобраны пространственные группы, оптимальные для кристаллизации молекул с осями 2, в предположении, что такие молекулы образуют колонки (цепи), которые связаны винтовыми осями $2_1$, перпендикулярными к собственным осям симметрии молекул.

Более общий и более обоснованный (математически и физически) подход к проблеме открывает метод симметрии потенциальных функций [41—43], сущность которого заключается в следующем.

Пусть относительное расположение молекул $O_0$ и $O_1$ описывается поворотом (или инверсионным поворотом) $F$ и вектором **X** (см. с. 139). Будем считать что молекула $O_1$ поступательно движется, а молекула $O_0$ неподвижна. Тогда потенциальная энергия взаимодействия этих молекул описывается функцией $U_F(\mathbf{X})$, которая и называется в данном случае потенциальной функцией. Минимумы этой функции отвечают наиболее выгодным относительным положениям молекул; наиболее низкие из этих минимумов называются особыми точками. Если расположить молекулы так, чтобы все симметрически эквивалентные особые точки были заняты одновременно, возникает молекулярный агломерат, который будем называть нормальным.

Симметрия потенциальных функций, из которой, как будет показано далее, и вытекает общая картина строения молекулярных кристаллов, в общем случае (для асимметричных молекул) полностью определяется лаконичной формулой

$$U_F(X) = U_{F^{-1}}(IF^{-1}X) \quad (1)$$

где $I$ — инверсия). Нам доставляет удовольствие обратить внимание читателя на изящество этого важного соотношения; доказать его не составляет особого труда*.

Следствия из приведенной формулы, фигурирующие в работах [41—43] в виде отдельных теорем, разбиваются на два варианта: 1) $F=F^{-1}$ и 2) $F\neq F^{-1}$. Для первого варианта они представлены в табл. 5.2, где $S_U$ — точечная группа симметрии потенциальной функции; $S_a$ — группа симметрии возникающего молекулярного агломерата.

Дадим пояснения к этой таблице.

Условие $F=F^{-1}$ реализуется, если $F$ — это поворот $C_n$ или инверсионный поворот $C_{ni}$, причем $n=1$ или 2. При $F=C_1$ потенциальная функция центросимметрична и возникает нормальный агломерат, который представляет собой цепь трансляционно эквивалентных молекул, показанную на рис. 5.2, *а*. Симметрия этой цепи — $P_c1$, где $P$ — одномерная решетка (индекс «*c*» происходит от слова *chain* — цепь). Стоит обратить внимание на то, что симметрия потенциальной функции отнюдь не совпадает с симметрией агломерата. Последнее характерно и для других случаев. Именно это обстоятельство делает анализ нетривиальным.

Если $F=C_2$, то функция имеет плоскость симметрии, перпендикулярную к оси поворота на 180°; нормальный агломерат — цепь, содержащая винтовую ось второго порядка (рис. 5.2, *б*). При частном положении молекулы $O_1$ на плоскости симметрии возникает димер с поворотной осью второго порядка (рис. 5.2, *в*). Если $F=I$, потенциальная функция асимметрична, что приводит к центросимметричному димеру (рис. 5.2, *г*). Наконец, если $F=C_{2i}=\sigma$, потенциальная функция имеет ось 2, перпендикулярную к плоскости, в которой происходит отражение моле-

*Таблица 5.2. Симметрия потенциальных функций и молекулярных агломератов при $F=F^{-1}$*

| $F$ | Вид правой части формулы (1) | $S_U$ | $S_a$ |
|---|---|---|---|
| $C_1$ | $U_F(IX)$ | $I$ | $P_c1$ |
| $C_2$ | $U_F(\sigma X)$ | $\sigma$ | $P_c2_1$ |
| $C_{1i}=I$ | $U_F(X)$ | $C_1$ | $I$ |
| $C_{2i}=\sigma$ | $U_F(C_2X)$ | $C_2$ | $P_ca$ |

* Заметим, что успех этого вывода был обусловлен не столько требованием плотной упаковки, сколько учетом числа степеней свободы, которым располагают молекулы в данной пространственной группе для оптимальной «подладки» друг к другу (такой подладке можно придавать различный физический смысл).

* Столь общая запись симметрических свойств потенциальных функций приводится в настоящей статье впервые. В работе, итогом которой явилась данная формула и ее доказательство, принимал участие А. В. Дзябченко.

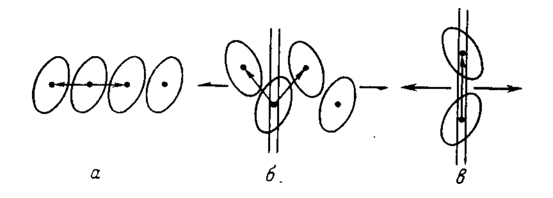
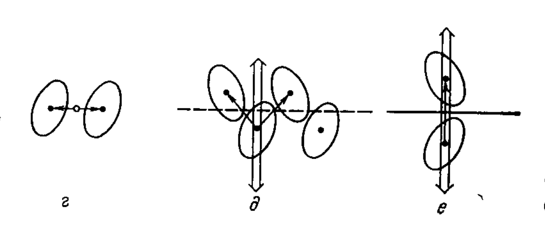



*Рис. 5.2.* К выводу молекулярных агломератов по методу симметрии потенциальных функций. Двойными линиями показаны элементы симметрии потенциальных функций.




кулы, а нормальный агломерат — это цепь с плоскостью скользящего отражения ($P_c a$) (рис. 5.2,*д*), в частном случае превращающаяся в димер с зеркальной плоскостью симметрии (рис. 5.2, *е*).

Теперь обратимся к ситуациям, которые возникают при $F \neq F^{-1}$. Здесь потенциальная функция $U_F$ асимметрична, но существует равная ей функция $U_{F^{-1}}$; первая функция преобразуется во вторую операцией $IF^{-1}$. Если $F$ — это произвольный поворот $C_n$ ($n=2\pi/\varphi$, где $\varphi$ — угол поворота), то нормальный агломерат в общем случае представляет собой спираль с соответствующей винтовой осью. При рациональном $n$ эта спираль имеет период; если $n$ — целое, то группа симметрии спирали $P_c n_1$. В частном случае спираль вырождается в кольцо, содержащее $n$ молекул. При иррациональном $n$ возникает апериодическая спираль, о которой было сказано в предыдущем разделе. Если $F$ — произвольный поворот $C_{ni}$, то при рациональном $n$ нормальный агломерат содержит конечное число молекул; при иррациональном $n$ понятие нормального агломерата теряет смысл, так как особые точки оказываются на бесконечно малых расстояниях друг от друга.

До сих пор мы говорили о наложении асимметричных молекул. Если молекула имеет симметрию $S_m$, отличную от 1, то в дополнение к приведенной общей формуле будет справедливо соотношение $U_{F(\mathbf{X})} = U_{s_i\mathbf{X}}(s_i\mathbf{X})$, где $s_i$ — операция, входящая в группу $S_m$. Следовательно, и собственная симметрия молекул порождает дополнительные эквивалентные особые точки, использование которых приводит к нормальным агломератам с молекулами в частных позициях. В числе таких агломератов могут оказаться не только цепи, но и слои и трехмерные структуры.

Далее можно совершенно аналогичным способом ввести понятие потенциальной функции $U'$ для бесконечных молекулярных цепей, рассмотреть симметрию этой функции в зависимости от симметрии налагающихся цепей и способов их относительной ориентации и построить вторичные агломераты (среди них будут слои и трехмерные структуры). Теоретический вывод завершается анализом возможных наложений слоев с помощью соответствующих потенциальных функций $U''$. В целом схема вывода имеет следующий вид ($S_c$, $S_l$, $S_s$ — симметрия цепи, слоя и структуры соответственно):

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |\!\rightarrow S_l \rightarrow S_{U''} \rightarrow S_s \\
\qquad\qquad |\!\rightarrow S_c \rightarrow S_{U'} \rightarrow S_s \\
S_m \rightarrow S_U \rightarrow S_l \rightarrow S_{U''} \rightarrow S_s \\
\qquad\qquad |\!\rightarrow S_s
\end{array}
$$

Таким образом удается в хорошем согласии с опытом теоретически получить все оптимальные равновесные расположения молекул, которые возникают при их контакте. В работе [41] это было сделано для асимметричных тождественно равных молекул, в работе [43] — для молекул симметрии $\bar{1}$, в работе [44] — для молекул симметрии 2.

Важно отметить, что нормальный агломерат возникает лишь при выполнении следующего условия: симметрически эквивалентные особые точки, в которых размещаются молекулы, должны быть расположены так, чтобы молекулы не мешали друг другу, т. е. не перекрывались сколько-нибудь существенно. В противном случае при построении оптимального расположения может оказаться занятой лишь часть эквивалентных особых точек и возникает так называемое «возмущение» потенциальных функций [41—43].

Метод симметрии потенциальных функций позволяет не только перечислить оптимальные способы формирования молекулярных кристаллов, но и количественно охарактеризовать относительную вероятность структурных классов. С этой целью, учитывая число степеней свободы, которое имеют молекулы и их агломераты при том или ином способе наложения, вводят эмпирические коэффициенты, пропорциональные вероятностям соответствующих стадий построения кристалла. Таким способом удалось [44, 45] воспроизвести теоретическим путем описанную выше картину распределения молекулярных кристаллов по структурным классам.

Итак, метод симметрии потенциальных функций дает адекватную интерпретацию общей картины строения молекулярных (в частности, органических) кристаллов. Однако применительно к каждому конкретному веществу его предсказательные возможности явно недостаточны. Этот метод не «чувствует» индивидуальности молекул, поскольку концентрирует внимание лишь на их симметрии и симметрии поля межмолекулярных сил. Один из эффективных способов учета специфики молекул, их геометрических особенностей, определяющих конкретную кристаллическую структуру,— это использовать аппарат ван-дер-ваальсовых радиусов, позволяющий представить органический кристалл как плотную упаковку объемных тел.

## 5.1.2. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ РАДИУСЫ И ПРИНЦИП ПЛОТНОЙ УПАКОВКИ

Широко и заслуженно признанная теория плотной упаковки молекул Китайгородского явилась первой попыткой систематического рассмотрения относительного расположения молекул в органических кристаллах. Основы этой теории были сформулированы еще в 1946 г. [46]. Затем концепция плотной упаковки молекул была развита и обстоятельно изложена в монографии [12]. С тех пор объем и точность наших знаний об органических структурах возросли по крайней мере на порядок, но представление о молекулярном кристалле как о совокупности плотно упакованных объемных тел попрежнему играет важную роль в кристаллохимии. Вместе с тем некоторые утверждения, содержащиеся в книге [12], оказались неточными или несущественными. Поэтому представляется важным оценить положения теории плотной упаковки с сегодняшних позиций и дать ее современную формулировку.

Сущность теории плотной упаковки Китайгородского можно выразить в виде трех основных тезисов:

1) существует система универсальных ван-дер-ваальсовых (межмолекулярных) атомных радиусов, таких, что молекулы, ограниченные внешней поверхностью пересекающихся ван-дер-ваальсовых сфер, в кристалле касаются, т. е. не висят в пустоте и не проникают друг в друга;

2) молекулы, аппроксимируемые ван-дер-ваальсовыми сферами, располагаются в кристалле по принципу «выступ к впадине»*;

3) упаковка молекул, представленных в виде объемных тел, является плотнейшей (неуплотняемой), т. е. коэффициент плотности упаковки $\kappa$, выражающий отношение объема молекул к общему объему кристалла, в каждом конкретном случае приобретает максимальное значение.

Рассмотрим последовательно каждый из этих тезисов.

Разумеется, первый тезис подразумевает лишь приблизительное касание. Китайгородский допускает небольшие зазоры между молекулами или их перекрывания (не превышающие, скажем, нескольких процентов от суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов). При этом, однако, надо было бы уточнить, сколько молекул ближайшего окружения должно вступить в такого рода касание с рассматриваемой молекулой. Тут мы приходим к выделению опорных (структурообразующих) контактов, существование которых необходимо и достаточно для образования трехмерного каркаса касаний [48]. При расположении молекул в общей позиции минимальное число таких контактов равно четырем, при расположении в центре инверсии — шести.

Чтобы проверить справедливость первого тезиса теории плотной упаковки, нужно найти средние значения кратчайших расстояний $r_{ij}$ (где $i$ и $j$ — индексы атомов, принадлежащих соседним молекулам) и сравнить их с соответствующими суммами ван-дер-ваальсовых радиусов $R_i+R_j$ (с учетом, разумеется, природы атомов $i$ и $j$). Это было сделано в работе [48]. Оказалось, что равенство $\overline{r_{ij}}\approx R_i+R_j$ выполняется неплохо. Но явно лучше выполняется соотношение $\overline{r_{ij}}\approx 2\sqrt{R_iR_j}$. Заметим, что оба эти приближенные равенства являются не более чем эмпирическими обобщениями и не вытекают из каких-либо более глубоких законов природы. На предпочтительность соотношения $r_0^{AB}=\sqrt{r_0^{AA}\,r_0^{BB}}$ для равновесных межмолекулярных расстояний указывали и ранее [49].

С переходом от выражения $R_i+R_j$ для оптимального межмолекулярного контакта к выражению $2\sqrt{R_iR_j}$ модель усложняется. Наглядно это можно представить себе следующим образом: если при неизменном $F$ и переменном $\mathbf{X}$ молекула $O_1$ «обтекает» молекулу $O_0$, т. е. движется вокруг нее с сохранением оптимального межмолекулярного расстояния, то при контакте одноименных атомов они соприкасаются ван-дер-ваальсовыми сферами, а при контакте разноименных атомов их сферы слегка перекрываются и молекула $O_1$ несколько «проваливается» внутрь молекулы $O_0$. Этому можно дать следующее объяснение: разноименные (особенно существенно различные по размерам) атомы часто несут на себе противоположные заряды, притяжение которых стимулирует сближение атомов.

Сказанное относится к усредненной картине строения органического кристалла, в котором нет специфических межмолекулярных взаимодействий (водородная связь и другие). Понятно, что стремление к укладке, обеспечивающей минимум свободной энергии в целом, может привести к появлению локальных сжатий и разрежений, определяемых индивидуальностью кристаллического вещества. Однако отклонения опорных контактов от величин $2\sqrt{R_iR_j}$ не превышают [48] 0,03 нм (12% от $\overline{r_{ij}}$), а для контактов, не включающих атомы H, — 0,015 нм (5%). (При сравнении с величинами $R_i+R_j$ эти пределы пришлось бы существенно увеличить.) Итак, первый из рассматриваемых тезисов предстает в несколько уточненном варианте.

Работа [48] была выполнена на 75 типичных органических структурах. В исследовании [50] с использованием справочника [10] был проведен анализ сокращенных межмолекулярных контактов в ~2000 органических гомомолекулярных кристаллах (исключались водородные связи). К сожалению, при этом не было возможности учесть атомы водорода, поскольку их координаты либо оставались неизвестными, либо определялись с

* Именно к этому сведен принцип плотной упаковки в книге [47], где сказано: «...Структуру органического кристалла возможно представить плотной упаковкой (выступ к впадине) молекул, окаймленных межмолекулярными радиусами».

очень большой погрешностью. Сокращенными считались контакты, для которых $r_{ij}<2\sqrt{R_iR_j}$—0,015 нм, и сильно сокращенными — контакты, для которых $r_{ij}<2\sqrt{R_iR_j}$—0,025 нм. Оказалось, что, если пока не говорить о контактах галоген — галоген и S...S, незначительно сокращенные контакты встречаются весьма редко (14 случаев), а сильно сокращенные — исключительно редко (5 случаев, причем в 4 из них можно сомневаться в корректности рентгеноструктурных данных; пятый случай отвечает донорно-акцепторному взаимодействию N...Cl в кристаллах цианохлорацетилена).

Вместе с тем в работе [50] было обнаружено 50 сокращенных контактов Cl...Cl, в том числе 33 — сильно сокращенных, образующих практически непрерывный ряд от 0,326 до 0,354 нм ($R_{Cl}$=0,190 нм [48]). Для контактов других галогенов не удалось получить статистически достоверные данные.

Эффект сокращения межмолекулярных расстояний галоген—галоген, возрастающий от фтора к иоду, достаточно хорошо известен. Причина его заключается в возникновении обменных сил, т. е. в частично ковалентном характере взаимодействия [51, 52]. На примере дигалогензамещенных антрахинонов был рассмотрен [53] структурный аспект этого эффекта и показано, что только предположение о специфическом характере взаимодействия галоген — галоген позволяет интерпретировать изменение кристаллической структуры в ряду этих соединений. В работе [50] было обнаружено также довольно большое число несколько сокращенных (7 случаев) и даже сильно сокращенных (7 случаев) контактов S...S. По-видимому, и здесь мы имеем дело со специфическими взаимодействиями.

Естественно, нет оснований ожидать, что первый тезис теории плотной упаковки будет в полной мере справедлив для таких специфических контактов, как межмолекулярные водородные связи XH···Y, т. е. что расстояние $d_{HY}$ будет близким к $R_H+$ $+R_Y$ или к $2\sqrt{R_HR_Y}$. Однако в парадоксальной на первый взгляд форме закономерность, выражаемая этим тезисом, действует и здесь. Пиментел и Мак-Клеллан [54, 55] отметили, что усредненное по достаточно большому числу структур расстояние $\overline{R}_{XY}$ (средняя длина водородной связи) в пределах 0,025 нм совпадает с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов $R_X+R_Y$. Согласно результатам работы [56] еще лучше (в пределах 0,02 нм) выполняется приближенное равенство $\overline{R}_{XY}\approx 2\sqrt{R_XR_Y}$. Следовательно, длина связи XH···Y в среднем близка к длине межмолекулярного контакта X...Y; в ней не находит отражения присутствие атома H. Физический смысл этого обстоятельства становится ясным, если обратиться к данным расчетов *ab initio*, в которых изучалось перераспределение электронной плотности в результате образования водородной связи [57]. Эти расчеты показали, что электронная плотность атома H в значительной мере смещается на связь XH. По-видимому, поэтому отталкивание



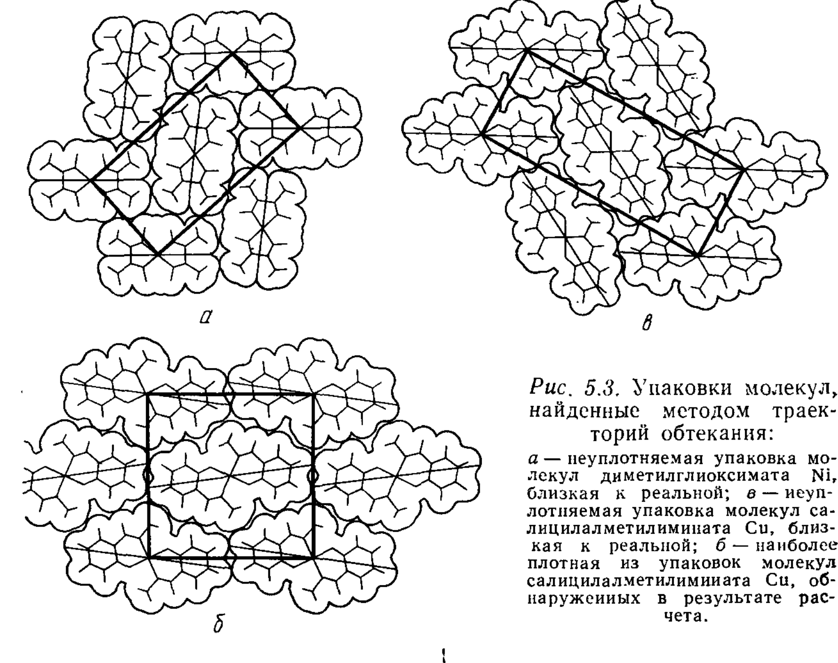



*Рис. 5.3.* Упаковки молекул, найденные методом траекторий обтекания:

*а* — неуплотняемая упаковка молекул диметилглиоксимата Ni, близкая к реальной; *в* — неуплотняемая упаковка молекул салицилалметилиминиата Cu, близкая к реальной; *б* — наиболее плотная из упаковок молекул салицилалметилиминиата Cu, обнаруженных в результате расчета.

между атомами H и Y не возникает, и расстояние $R_{XY}$ в основном определяется «касанием» атомов X и Y.

Перейдем ко второму тезису теории плотной упаковки. Для обсуждения вопроса удобно воспользоваться рис. 5.3, *а* и *в*, где показаны расположения молекул в «слоях», присутствующих в кристаллах диметилглиоксимата никеля (Ni-ДМГ) и салицилалметиламината меди (Cu-СМИ). В этих кристаллах, относящихся к структурному классу *Ibam*, $Z=4(2/m)$, реализуется уникальная ситуация: плоскости молекул точно совпадают с плоскостями «слоев», поэтому можно рассмотреть детали упаковки на двумерном изображении*. Представленные на рис. 5.3, *а* и *в* расположения получены в результате расчета, проведенного [58, 59] по методу траекторий обтекания, и соответствуют минимумам (не самым низким) на кривых, которые выражают зависимость площади ячейки от параметров структуры. Эти упаковки оказались весьма близкими к структурам, определенным рентгенографически. Мы видим, что некоторые моле-

* Особенности строения кристаллов Ni-ДМГ и Cu-СМИ обусловлены специфическими межмолекулярными связями металл—металл, перпендикулярными «слою». Слово «слой» мы здесь ставим в кавычки, поскольку вопреки обыкновению, употребляем его в чисто геометрическом смысле. Наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия в этих кристаллах приводят к образованию цепей (перпендикулярных «слоям»), но именно в рассматриваемых «слоях» должно обнаружиться стремление к плотной упаковке.

кулы здесь действительно зацепляются друг за друга, так что выступы попадают во впадины: в кристаллах Ni-ДМГ — это молекулы, связанные трансляцией, в кристаллах Cu-СМИ — молекулы, связанные плоскостью скользящего отражения. Прочие межмолекулярные контакты образуются в результате соприкосновения выступов.

Опыт показывает, что рассмотренная ситуация типична: в ближайшем окружении молекулы всегда есть соседние молекулы, которые подходят к ней так, что соприкасаются именно выступы. Таким способом удается повысить молекулярное координационное число (о нем см. ниже). В то же время, упаковки, где молекулы соприкасаются только выступами, по-видимому, никогда не реализуются. Это утверждение можно считать уточненной формулировкой рассматриваемого тезиса.

Важно подчеркнуть, что существование контактов «выступ к впадине» само по себе еще не обеспечивает высокого значения коэффициента плотности упаковки $\kappa$. Поэтому третий тезис теории плотной упаковки, к обсуждению которого мы переходим, представляет собой самостоятельный постулат.

Для ясности договоримся о значении употребляемых терминов, причем понятиям «плотнейшая» и «неуплотняемая» будем придавать разный смысл. Будем называть плотнейшей самую компактную упаковку объемных тел заданной формы ($\kappa$ имеет максимальное из возможных значений). Неуплотняемой назовем упаковку, коэффициент плотности которой нельзя повысить небольшими сдвигами и поворотами. Если мы рассматриваем трехмерно-периодическое расположение жестких молекул, аппроксимируемых внешней поверхностью пересекающихся ван-дер-ваальсовых сфер, то для каждого значения $Z$ можно построить многомерную поверхность, которая описывает зависимость величины $V_{яч}/Z$ от структурных параметров ($V_{яч}$ — объем элементарной ячейки). Неуплотняемая упаковка соответствует какому-либо минимуму на одной из этих поверхностей, плотнейшая упаковка — самому низкому из этих минимумов.

Естественно, прежде чем оценивать с таких позиций молекулярную упаковку в конкретном кристаллическом веществе, ее нужно идеализировать, т. е. путем малых смещений ликвидировать практически всегда имеющиеся перекрывания соседних молекул, а если удастся, то и зазоры между ними. Будет ли полученная упаковка неуплотняемой или близкой к ней? Детальная проверка этого обстоятельства была выполнена, насколько нам известно, только для двумерных расположений молекул Ni-ДМГ и Cu-СМИ и привела, как уже отмечалось, к положительному ответу*. В нескольких случаях качественно рассмотренных Китайгородским [12, 47], также достаточно ясно, что любое движение молекул будет повышать $\kappa$.

* Аналогичный результат был получен для ван-дер-ваальсовых цепочечных кристаллов $PdCl_2$ и $BeCl_2$ [60, 61].



Очевидно, постулат о неуплотняемости идеализированных упаковок, реализующихся в молекулярных кристаллах при отсутствии специфических межмолекулярных взаимодействий, действительно можно принять. В сущности это означает, что мы будем считать приблизительно симбатными зависимости величин $V_{яч}/Z$ и свободной энергии $F$ от структурных параметров. Контакты типа «выступ к впадине» играют роль защелки, которая фиксирует структуру*. Если же специфические межмолекулярные взаимодействия присутствуют, то именно они могут сыграть роль такого фиксатора, и упаковка окажется уплотняемой. Как раз такая ситуация возникает в структуре льда и в других стабилизированных водородными связями рыхлых каркасах, которые служат основой для образования клатратов [62].

Нам осталось рассмотреть последний вопрос: являются ли упаковки молекул в кристаллах плотнейшими? Известно, что задача о плотнейшем заполнении пространства объемными телами относится к числу сложнейших задач дискретной геометрии и до сих пор не решена даже для простейших случаев. Поэтому у нас нет универсального средства, с помощью которого можно было бы опознать плотнейшую упаковку.

Думается, однако, что в конечном счете ответ на этот вопрос будет отрицательным. По крайней мере не плотнейшими оказались двумерные упаковки в кристаллах Ni-ДМГ и Cu-СМИ [42, 58, 59]**. Особенно четко этот результат выражен в случае Cu-СМИ, для которого удалось построить упаковку с $\kappa=0{,}91$ (рис. 5.3, *б*), существенно более плотную, чем идеализированная упаковка с $\kappa=0{,}87$, близкая к реальной (рис. 5.3,*в*). Следовательно, говоря о молекулярных упаковках, нужно с осторожностью относиться к эпитетам типа «плотнейшая» и «предельно плотная» [12, 47].

Если бы упаковки молекул в кристаллах оказались не только неуплотняемыми, но и плотнейшими, это означало бы, что величины $V_{яч}/Z$ и $F$ не только симбатны, но и пропорциональны. Вряд ли можно ожидать такого полного взаимного соответствия формальной геометрической характеристики и термодинамической функции. Расположение молекул в кристалле наверняка определяется не только компактностью упаковки, но и относительной ориентацией мультипольных моментов.

Остановимся кратко на некоторых других (менее существенных) положениях теории плотной упаковки молекул.

При описании молекулярных кристаллических структур часто используется понятие молекулярного координационного числа (МКЧ). Ранее предполагалось [12], что в органических кристаллах осуществляется, как правило, координация 12, а в ред-

* Этот механизм очень наглядно выявляется в методе траекторий и поверхностей обтекания [42].
** В книге [47] содержание этих работ изложено неточно.

ких случаях — координация 10 и 14. Уточнение способа определения МКЧ и обработка данных по большому числу структур [63] привели к другому заключению. Наиболее типичным оказалось МКЧ, равное 14 (более 40% структур); реже встречается МКЧ, равное 12 (около 32% структур); наблюдаются также и другие значения МКЧ в интервале от 9 до 18. Такая картина наглядно демонстрирует отличие молекулярных упаковок от плотнейших упаковок шаров.

Предполагалось также [12, 47], что во всех молекулярных кристаллах можно найти слои с молекулярной координацией 6. Если говорить о слоях, имеющих физический смысл, т. е. о слоях, в которых молекулы связаны между собой прочнее, чем молекулы смежных слоев, то это наверняка неправильно. Во многих кристаллах нельзя даже выделить такие слои (агломераты наиболее прочно связанных молекул представляют собой цепи) [64]. Но и в «слоистых» молекулярных кристаллах встречаются слои с координацией, отличной от 6 (в интервале от 4 до 10), хотя координация 6 действительно является самой характерной (82% случаев) [65]. Если же рассматривать совершенно произвольно выделяемые слои, в том числе сильно гофрированные, то наверно можно всегда (или почти всегда) обнаружить слои с координацией 6, но вряд ли это представляет какой-либо интерес.

Подведем итоги. Информация, которой мы располагаем сегодня, позволяет сделать следующее обобщение. Органический кристалл, в котором нет специфических межмолекулярных взаимодействий, можно рассматривать в первом приближении как неуплотняемую (но не плотнейшую) упаковку молекул, моделируемых внешней поверхностью пересекающихся ван-дер-ваальсовых сфер, причем в числе межмолекулярных контактов обязательно присутствуют контакты «выступ к впадине». Однако при анализе кратчайших межмолекулярных расстояний $r_{ij}$ следует считать для них наиболее вероятным значение $2\sqrt{R_iR_j}$, а не $R_i+R_j$.

При этом, разумеется, немаловажно, какими именно значениями ван-дер-ваальсовых радиусов $R$ мы пользуемся. По смыслу ван-дер-ваальсовы радиусы (в большей степени, чем прочие кристаллохимические радиусы) являются величинами среднестатистическими; их достоверность в значительной мере зависит от объема использованных при их определении структурных данных. Тем не менее первые системы таких радиусов (система Полинга [66] и весьма близкая к ней система Китайгородского [12]) (табл. 5.3), построенные по очень небольшому числу случайно выбранных структур, оказались в целом весьма удачными*; в этом, несомненно, проявилась незаурядная интуиция их авторов. Недостаток метода обнаружился, однако, впоследствии,

* Исключением являются лишь радиусы галогенов, определенные без учета специфического характера взаимодействий галоген — галоген.



*Таблица 5.3. Значения ван-дер-ваальсовых радиусов элементов-органогенов*

| Элемент | R, нм | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Полинг, 1939 [66] | Китайгородский, 1955 [12] | Китайгородский, 1971 [47] | Бонди*, 1964 [68] | Зефиров, Зоркий, 1974 [48] |
| C | 0,185**) | 0,172***) | 0,180 | 0,170 | 0,171 |
| H | 0,12 | 0,117 | 0,117 | 0,120 | 0,116 |
| O | 0,140 | 0,136 | 0,152 | 0,152 | 0,129 |
| N | 0,15 | 0,157 | 0,158 | 0,155 | 0,150 |
| Cl | 0,180 | 0,178 | — | 0,175 | 0,190 |

* Радиусы для атомов, образующих только ординарные связи (в случае H — для алифатических соединений).
** Полутолщина ароматической молекулы; в третьем издании своей книги [67] Полинг заменил это значение на 0,170 нм, оставив прочие значения радиусов неизменными.
*** Для углерода в ароматических молекулах; алифатическому углероду придается радиус 0,180 нм; в работе [47] Китайгородский принял значение 0,180 нм в качестве универсального.

когда Китайгородский существенно увеличил [47] радиусы кислорода и углерода (на наш взгляд, без должных оснований)*. Особенностью работы Бонди [68] является попытка дифференцировать различные валентные состояния атомов. Вполне вероятно, что на этом пути можно достичь успеха, если не прибегать к чрезмерной детализации и использовать достаточно обширный структурный материал. Но конкретные значения радиусов, приведенные в работе [68], не производят впечатления надежных (часто они обоснованы лишь единичными наблюдениями). Исследование [48], в котором были использованы данные о межмолекулярных контактах в 75 органических кристаллических веществах, позволило найти среднестатистические значения ван-дер-ваальсовых радиусов с учетом соотношения $\overline{r_{ij}}\approx 2\sqrt{R_iR_j}$. В работах [69, 70] аналогичным способом были получены радиусы для серы и фтора.

Ван-дер-ваальсовы радиусы и принцип плотной упаковки молекул в полной мере сохраняют свое значение в современном естествознании как средство описания и качественной интерпретации кристаллических структур. Их роль особенно возросла с развитием молекулярной биологии. Однако в плане количественного априорного предсказания структур геометрический подход не имеет никаких преимуществ по сравнению с энергетическим. Кроме того, он не позволяет установить прямую

* Так, усредняя три межмолекулярных расстояния O...O 0,294, 0,305 и 0,307 нм в структуре аллоксана, Китайгородский получает $R_O=0{,}151$ нм. Но в этой структуре наблюдаются также расстояния O...C 0,279 и 0,301 нм; при значениях радиусов, принятых в [47], такие расстояния соответствуют перекрыванию межмолекулярных сфер на 0,053 и 0,031 нм. Следовательно, в действительности структура аллоксана свидетельствует о том, что значения $R_O=0{,}152$ нм и $R_C=0{,}180$ нм явно завышены.

взаимосвязь структуры с термодинамическими функциями. Здесь геометрическая модель уступает свое место физически более корректному приближению, в основе которого лежит расчет энергии межмолекулярного взаимодействия с помощью атом-атомных потенциалов.

### 5.1.3. АТОМ-АТОМНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Расчет потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия для сколько-нибудь сложных систем реально возможен в настоящее время только при условии использования атом-атомного приближения. Этот метод, который еще недавно вызывал бурные протесты (не учитываются особенности перераспределения электронной плотности, индивидуальные для каждой молекулы!), в последние два десятилетия был с успехом использован в тысячах разнообразных исследований в самых различных областях физической химии. Выявилась своеобразная и довольно удобная для многих задач тенденция: чем больше, чем сложнее молекула, разумеется, в определенных пределах, тем лучше работают атом-атомные потенциалы.

Это приближение впервые было использовано Хиллом [71], Уэстхаймером [72] и Бартоном [73] при решении конформационных задач. Для расчета энергии межмолекулярных взаимодействий в кристаллах графита оно применялось в исследованиях [74—76]. Китайгородский и Мирская [77, 78] на основе атом-атомных потенциалов разработали универсальный метод расчета энергии органических кристаллов, построенных из молекул с небольшими мультипольными моментами. Далее были предложены многочисленные и разнообразные уточнения расчетной схемы, которые шли преимущественно по двум направлениям: 1) подбор оптимального вида и наилучших параметров потенциалов, 2) учет электростатической составляющей.

Сущность метода атом-атомных потенциалов и различные аспекты их применения описаны в многочисленных обзорах и монографиях (см. например, [47, 79—83]), и нам нет нужды на этом останавливаться. Напомним лишь для удобства читателя, мало знакомого с данной областью, самую суть дела (применительно к расчету энергии кристаллической структуры).

Энергия взаимодействия двух молекул записывается в виде суммы $U_\kappa = {}^1/_2 \sum_{ij} (\varphi_{ij} + \Psi_{ij})$, где $\varphi_{ij}$ — атом-атомные потенциалы, описывающие дисперсионное притяжение и отталкивание, которое возникает при сближении электронных облаков валентно несвязанных атомов; $\Psi_{ij}$ — члены, учитывающие взаимодействие эффективных зарядов на атомах. Потенциалы $\varphi_{ij}$ чаще всего задают в форме «6—exp» (хотя применяются и другие варианты):

$$\varphi_{ij} = -A_{mn} r_{ij}^{-6} + B_{mn} \exp(-\alpha_{mn} r_{ij})$$

где $A_{mn}$, $B_{mn}$, $\alpha_{mn}$ — эмпирически или полуэмпирически подбираемые параметры, которые зависят от комбинации вида атомов $m$ и $n$.



Значения $\Psi_{ij}$ рассчитывают по закону Кулона: $\Psi_{ij} = q_i q_j / \varepsilon r_{ij}$ (чаще всего при этом полагают $\varepsilon = 1$). Эффективные заряды на атомах находят с помощью различных квантовохимических методов; иногда их подбирают как параметры модели путем подгонки результатов расчета к тем или иным экспериментальным данным. Во многих работах (посвященных главным образом углеводородам) авторы считают возможным обходиться без учета электростатической составляющей. Энергия структуры рассчитывается как сумма $U = \sum_\kappa U_\kappa$ (где $\kappa$ — индексы молекул, составляющих ближайшее окружение исходной молекулы).

Одним из направлений развития метода атом-атомных потенциалов является подход, предложенный Шерагой с сотр. [84—86]. Эти авторы рассматривают взаимодействие электронов и ядер, полагая, что положительные заряды, равные 1, 4, 5 и 6 для атомов H, C, N и O соответственно, локализованы на ядрах, а электроны располагаются на связях или направлениях, соответствующих неподеленным парам. Расстояния между электронами и ядрами являются параметрами модели. Потенциальная энергия складывается из кулоновских членов типа $q_i q_j / r_{ij}$, описывающих взаимодействия между электронами и ядрами, а также из членов, учитывающих притяжение и отталкивание между электронами и записанных в виде потенциала «6—exp». Параметры этих потенциальных функций подобраны методом наименьших квадратов с учетом многих экспериментальных данных, характеризующих различные свойства молекул и молекулярных кристаллов — дипольных моментов, барьеров внутреннего вращения, разностей энергий конформеров, энергий и констант решетки и др.

Путем минимизации энергии $U$, выраженной с помощью атом-атомных потенциалов, в многочисленных исследованиях, полный перечень которых дан в обзоре [83], удалось расчетным путем воспроизвести кристаллическую структуру весьма разнообразных органических веществ. Правда, структурный класс при этом считался известным и лишь в некоторых работах рассматривалось несколько возможных структурных классов.

Одна из конечных целей кристаллохимии — предсказание кристаллической структуры до проведения эксперимента. В какой мере мы приблизились к этой цели применительно к органическим кристаллам?

Как было показано выше, метод симметрии потенциальных функций позволяет теоретически вывести основные способы формирования молекулярного кристалла (они известны и из статистических данных). Это значит, что, минимизируя энергию $U$ для десятка оптимальных структурных классов, мы можем со значительной вероятностью (не менее 75%) прогнозировать кристаллическую структуру. Однако решение, как правило, оказывается неоднозначным. На поверхности потенциальной энер-

гии обычно обнаруживается несколько минимумов, близких по глубине. Отсюда вытекает возможность полиморфизма, но лишь вычисление свободной энергии позволит связать каждый из этих минимумов с определенными термодинамическими условиями существования кристалла. Кроме того, точность расчета пока намного ниже точности эксперимента. К тому же, таким способом практически невозможно предвидеть образование структур, относящихся к редким и особенно к аномальным структурным классам.

Итак, имеющийся в нашем распоряжении аппарат хорошо описывает и объясняет многие особенности статической структуры органических кристаллов, но предсказание этой структуры в значительной мере остается делом будущего.

#### 5.1.4. ВАРИАЦИИ СТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Вернемся еще раз к трем рассмотренным способам интерпретации строения органических кристаллов для того, чтобы сформулировать особенности используемых в них модельных представлений.

В методе симметрии потенциальных функций молекула — это поле, единственным существенным свойством которого является его симметрия. Такие поля взаимодействуют, причем для каждой отосительной ориентации, определяемой матрицей $F$, существуют оптимальные значения вектора **X**, соединяющего «центры» этих полей.

В теории плотной упаковки молекула — это жесткое объемное тело, внешняя форма которого определяется ван-дер-ваальсовыми атомными сферами. В кристалле такие тела касаются, но переход к критерию $2\sqrt{R_iR_j}$ позволяет учитывать возможность небольшого перекрывания молекул.

Наконец, в методе атом-атомных потенциалов молекула — это система точечных силовых центров, совпадающих с атомными ядрами. В новой модели Шераги и сотр. вводятся, кроме того, силовые центры, которые локализованы на ковалентных связях или на направлениях, которые соответствуют неподеленным парам.

### 5.2. ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Движение частиц в молекулярных кристаллах реализуется в достаточно многообразных формах.

Прежде всего — это так называемые колебания кристаллической решетки, которые в гармоническом приближении представляют собой суперпозицию независимых нормальных (элементарных) колебаний или нормальных волн. Отклонения атомов от равновесных положений, возникающие в результате таких колебаний, описываются тензорами среднеквадратичных смещений. В случае жестких молекул эти отклонения атомов в



значительной мере являются следствием трансляционного и либрационного колебательного движения целых молекул, т. е. внешних молекулярных колебаний. Напротив, для нежестких молекул существенную роль играют внутримолекулярные движения, которые часто выглядят как колебания отдельных атомных группировок относительно менее подвижной части молекулы.

Динамика молекулярных кристаллических структур проявляется также в виде реориентационных движений — скачкообразных поворотов молекул или отдельных групп (например, $CH_3$) вокруг собственных осей или псевдоосей симметрии. Иногда метильные и подобные им группы и даже целые молекулы находятся в состоянии практически незаторможенного вращения. Наконец, возможны скачкообразные перемещения молекул из одних равновесных положений в другие — самодиффузия (здесь существенную роль играют дефекты структуры).

Все эти виды движений с успехом изучаются в настоящее время разнообразными экспериментальными и расчетно-теоретическими методами, и все они в принципе должны учитываться в динамической модели. Представление о такой модели находится в процессе становления.

Пока с достаточной определенностью мы можем говорить только о регулярных колебательных движениях частиц, определяемых нормальными волнами. Если ограничиться рассмотрением этого типа движений, то в число характеристик динамической модели органического кристалла войдут (наряду с характеристиками статической модели) частоты так называемых фононных спектров и компоненты тензоров среднеквадратичных смещений атомов и молекул. Ниже мы будем говорить в основном именно об этих параметрах динамической модели.

#### 5.2.1. ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ

Нормальная волна, распространяющаяся по кристаллу, характеризуется частотой $\nu$ и волновым вектором **q**, который определяет направление движения фронта волны. Такой волне соответствует движущаяся квазичастица с энергией $h\nu$ — фонон. Если принять циклические граничные условия Борна — Кармана, то число значений волнового вектора равно числу ячеек в кристалле $N$. Для жестких молекул, каждая из которых имеет 3 трансляционные и 3 либрационные степени свободы, при всяком ненулевом значении **q** существует $6Z$ нормальных волн с различной поляризацией, где $Z$ — число молекул в ячейке. Следовательно, в этом случае для характеристики колебательного движения в молекулярном кристалле требуется определить $6ZN$ частот. Функция, выражающая зависимость частот от волнового вектора, состоит из $6Z$ дисперсионных поверхностей, называемых также ветвями или модами. Нередко исследуют только

частоты, соответствующие некоторым особым направлениям в кристалле, получая при этом сечения дисперсионных поверхностей (дисперсионные кривые).

В гармоническом приближении частоты внешних колебаний выражаются через динамические коэффициенты $\Phi_{\alpha\beta}(_{\kappa\kappa'}^{ll'})$, представляющие собой те значения вторых производных потенциальной энергии кристалла $U$ по смещениям молекул $u$, которые эти производные приобретают в положении равновесия:

$$\Phi_{\alpha\beta}\left(_{\kappa\kappa'}^{ll'}\right) = \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha\left(_\kappa^l\right)\partial u_\beta\left(_{\kappa'}^{l'}\right)}\right]_0 \qquad (2)$$

где $\alpha$ и $\beta$ — индексы шести степеней свободы молекулы; $\kappa$ — номера молекул; $l$ — номера ячеек.

Нахождение частот сводится к решению векового уравнения:

$$\left|\sum_l \Phi_{\alpha\beta}\left(_{\kappa\kappa'}^{l0}\right)\exp\left[-2\pi i \mathbf{qR}(l)\right] - \nu^2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\kappa\kappa'}\ \mathbf{M}_\alpha(\kappa)\right| = 0 \qquad (3)$$

где $\mathbf{R}(l)$ — радиус-вектор $l$-той ячейки; $\delta$ — символ Кронекера; $\mathbf{M}_\alpha$ $(\kappa)$ — матрица масс и моментов инерции молекул.

Уравнение (3) имеет степень $6Z$ по отношению к $\nu^2$, и его необходимо решить для всех значений волнового вектора.

Три из $6Z$ ветвей соответствуют трансляционным колебаниям системы в целом; здесь частота равна нулю при $\mathbf{q}=0$ (акустические ветви). Остальные ветви (оптические) в общем случае отвечают смешанным колебаниям, однако если молекула в кристалле занимает центросимметричную позицию, то при $\mathbf{q}=0$ трансляционные и либрационные движения разделяются полностью. Например, для нафталина (пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$) при $\mathbf{q}=0$ имеется девять ненулевых частот, из которых три соответствуют трансляционным колебаниям, а шесть — либрационным.

Более подробный теоретический анализ частот внешних молекулярных колебаний в кристаллах проведен в обзорах [87—90] и в монографии [47]. Экспериментальные значения таких частот при нулевом значении волнового вектора получают из ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния. Гораздо более полную информацию — картину дисперсионных поверхностей (или кривых) при всевозможных значениях $\mathbf{q}$ и функцию распределения частот (плотность фононных состояний) — дают фононные спектры неупругого рассеяния нейтронов на монокристаллах. Сведения об основах и современном состоянии этого бурно развивающегося метода исследования можно найти в обзорах [91, 92], в сборнике [93], в сборнике трудов симпозиума, происходившего в 1977 г. в Вене [94]. В обзоре [95] описаны эксперименты по рассеянию нейтронов, выполненные при высоких давлениях (до $10^4$ МПа). Наряду с этим дисперсионные поверхности и функции распределения частот удается



все точнее воспроизводить с помощью модельных полуэмпирических расчетов (в основном в атом-атомном приближении). Следует отметить, что интерпретация спектра неупругого рассеяния нейтронов (обратная спектральная задача) неосуществима в полной мере без независимого решения модельной динамической задачи [96], и, таким образом, только комбинация экспериментальных и расчетных данных создает адекватное представление о колебательном движении молекул в кристалле.

Ранее [90] мы рассмотрели работы по расчету внешних молекулярных колебаний в органических кристаллах, опубликованные до 1973 г. включительно. В этих работах по большей части были вычислены лишь предельные частоты ($\mathbf{q}=0$). Расчеты предельных частот (для интерпретации ИК- и КР-спектров и для других целей) во множестве ведутся и в настоящее время. Нас, однако, в настоящем обзоре будут интересовать лишь те исследования, в которых были построены дисперсионные кривые и поверхности, поскольку только такие расчеты, несравненно более трудоемкие и информативные, открывают путь к вычислению термодинамических функций. Основные итоги немногочисленных работ такого рода к 1973 г. сводились к следующему.

В пионерских расчетах Поли в приближении жестких молекул были получены дисперсионные кривые и функции распределения частот для гексаметилентетрамина [97], нафталина и антрацена [98]. В работе [98] энергия межмолекулярного взаимодействия вычислялась в атом-атомном приближении, а динамические коэффициенты были найдены численным дифференцированием. Однако расчетные частоты существенно отклонялись от экспериментальных значений. Одной из причин этого отклонения могло быть взаимодействие внешних и внутренних молекулярных колебаний. Чтобы учесть этот эффект Поли и Сивин [99] провели расчет динамики кристалла нафталина, рассматривая динамические коэффициенты как вторые производные потенциальной энергии по смещениям отдельных атомов. Таким образом, молекулы не считались жесткими и могли деформироваться при колебательных движениях. Для нахождения динамических коэффициентов использовались силовые постоянные внутримолекулярных смещений, полученные из частот колебаний в газовой фазе, а силовые постоянные смещений молекул были вычислены двойным дифференцированием потенциала «6—exp», т. е. по отдельности для каждого атом-атомного контакта. Полученные частоты внутримолекулярных колебаний были заметно выше, чем для свободных молекул (особенно для низкочастотных мод). Напротив, частоты внешних молекулярных колебаний снизились на 5—10 см$^{-1}$.

Прямое сопоставление результатов решения динамической задачи для ненулевых значений $\mathbf{q}$ с данными по рассеянию нейтронов впервые было проведено в работе [100] для крис-

таллов бензола. Функции распределения частот, найденные этими двумя методами, оказались весьма близкими. Последующие расчетные исследования динамики кристаллического бензола [101—103] показали, что в этом случае нет заметного взаимодействия внутренних и внешних колебаний. Проверка данных расчета путем сравнения их с дисперсионными кривыми и плотностью фононных состояний, извлекаемыми из опытов по неупругому рассеянию нейтронов, проводилась также в работах [104—108] и, как правило, давала положительные результаты.

В последние годы число работ, посвященных расчетному и экспериментальному изучению фононных спектров молекулярных кристаллов, существенно увеличилось. В ряде обзоров и монографий [82, 109—115] вновь рассмотрены различные аспекты колебательного движения молекул в кристаллическом веществе (ранее опубликованные обзоры перечислены в статье [90]). Все это свидетельствует о значительном интересе к проблеме.

Совершенствуется методика расчета фононного спектра. Поскольку такие расчеты сопряжены со значительными вычислительными трудностями и реализуются на пределе возможностей современных ЭВМ, большую роль здесь играет создание оптимальных программ. Одна из таких программ, применимая для кристаллов любой симметрии (как гомомолекулярных, так и гетеромолекулярных) с любым числом молекул в ячейке, описана в работе [116]. Однако ограничение этой программы состоит в использовании приближения жестких молекул (или молекулярных ионов). Между тем многие авторы (например, [117, 118]) вновь отмечают, что влияние деформации молекулы на решеточные моды (даже для молекул, которые считаются наиболее жесткими) обычно заметно превышает погрешность регистрации спектра неупругого рассеяния нейтронов, и, следовательно, в динамических расчетах необходимо учитывать нежесткость молекул. В работе [119] описан способ вычисления частот для нежестких молекул, представляющий собой развитие той схемы, которую использовали Поли и Сивин [99]. В работе [120] сравниваются выражения частот, полученные с применением и без применения этого приближения.

Существенное обстоятельство, возникающее при разложении потенциальной энергии кристалла в ряд с коэффициентами, которые представляют собой производные по смещениям отдельных атомов [99], заключается в том, что при этом первые производные в положении равновесия уже не равны нулю. Энергия перестает быть чисто квадратичной функцией смещений — появляется отличное от нуля линейное слагаемое. Обычно этим слагаемым пренебрегают (метод «гигантских молекул»). В работе [103] было показано, что для бензола такая аппроксимация практически не влияет на частоты. Этот результат был подтвержден и в обширном исследовании [121]; в нем же было отмечено, что частоты меняются не более чем на 1 $см^{-1}$ для этилена и дихлорэтана; но для нафталина, антрацена, дифенила и ряда хлорпроизводных бензола изменение частот при учете линейных членов достигало 12 $см^{-1}$, что соответствует расхождению между расчетными и экспериментальными значениями.



Атом-атомное приближение остается основным методом расчета энергии межмолекулярного взаимодействия при вычислении фононного спектра. Однако в отличие от исследований [98—100] в последующих работах авторы обычно считают необходимым дополнять атом-атомный потенциал («6—exp», «6—12» или «6—9») учетом электростатического взаимодействия. Варшел и Лифсон [122, 123] в расчете частот для кристаллов *н*-гексана и *н*-октана учитывали электростатическую составляющую в форме кулоновских членов, содержащих эффективные атомные заряды. Такая же методика предусмотрена в программе [116].

Вместе с тем во многих работах электростатическое взаимодействие вычисляется в приближении молекула — молекула как взаимодействие мультиполей. Как видно из обзора [90], такой подход нередко применялся и ранее при расчетах частот внешних колебаний малых молекул. В последние годы он распространяется на органические молекулы типа нафталина. В работе [124] получены общие формулы динамических коэффициентов, включающие электростатический потенциал, разложенный в ряд по мультиполям. Согласно исследованию [125] квадруполь-квадрупольные взаимодействия вносят 20%-ный вклад в энергию кристаллических структур бензола и нафталина и весьма сильно влияют на некоторые моды нафталина (в отличие от бензола).

Начиная с работы [126], предпринимаются попытки учесть и влияние индуцированных диполей (поляризация молекул описывается с помощью так называемой «оболочечной» модели). Для реализации таких вычислений метод Эвальда, предложенный для расчета взаимодействий в системе диполей, распространен на мультиполи высшего порядка [127, 128], что позволяет учесть взаимодействие статических мультипольных моментов с диполями, индуцированными при колебаниях молекул.

Как уже отмечалось в разд. 5.1.3, Шерага и сотр. [84—86] предприняли попытку модифицировать атом-атомное приближение путем введения силовых центров, размещенных на линиях ковалентных связей. Сходным способом выполнены расчеты частот трансляционных [129] и либрационных [130] колебаний в кристаллах бензола, в которых молекула аппроксимировалась шестью силовыми центрами, расположенными приблизительно на серединах связей С—Н и образующими жесткий правильный шестиугольник со стороной *d*. Авторы считают, что им удалось удовлетворительно описать динамику кристалла, хотя оптимальное значение *d* оказалось различным для трансляционных и либрационных движений. На наш взгляд, на основе такого

подхода вряд ли можно создать универсальную методику расчета, и ценность его представляется сомнительной.

Один из центральных вопросов расчетно-теоретических исследований фононных спектров молекулярных кристаллов — это влияние и способы учета ангармонизма. Значительные расхождения экспериментальных и рассчитанных дисперсионных кривых, наблюдаемые иногда для отдельных мод (например, для мод существенно либрационного характера в дейтерированном карбамиде [131]), заметные температурные сдвиги предельных частот внешних колебаний (например, [132]), температурные изменения всего спектра неупругого некогерентного рассеяния нейтронов и соответственно плотности фононных состояний для мод внешних колебаний (такие данные для нафталина получены в работах [96, 133]) указывают на то, что ангармонические эффекты могут быть достаточно велики.

Возможны различные пути частичного учета (более или менее полного) и оценки ангармонизма. В работе [134] было предложено считать мерой ангармонизма так называемые обобщенные параметры Грюнайзена для отдельных мод, которые определяются частными производными от частот колебаний по отдельным компонентам смещений целых молекул или атомов внутри их. Оценка ангармонического вклада, связанного с третьими и четвертыми производными потенциальной энергии, в частоты внешних либрационных колебаний была проведена Варшелом [123] на примере *н*-гексана (рассматривались только предельные частоты). Поправки $\Delta\nu$ оказались значительными (до 40%); кроме того, они сильно зависели от выбора атом-атомных потенциалов. Варшел объяснил это тем, что использованные параметры потенциалов находили, как это обычно делается, по свойствам, зависящим от потенциальной энергии кристаллов и ее первых производных. Он считает, что для учета ангармонизма нужны более точные атом-атомные кривые, построенные с использованием динамических данных*.

Температурная зависимость частот внешних колебаний включает в себя эффект объемного расширения кристалла. Это обстоятельство неоднократно пытались учесть, используя в расчете компоненты тензора теплового расширения и рентгеноструктурные данные, полученные при разных температурах.

* Заметим, что на важность подбора оптимальных параметров атом-атомных потенциалов для расчета динамики молекулярных кристаллов указывали и другие авторы. При сопоставлении расчетных данных [135, 136], полученных на основе потенциалов Китайгородского и сотр., с данными, полученными на основе потенциалов Вильямса, предпочтение было отдано последним (значения параметров этих потенциалов приведены в [83]). Представляет также интерес исследование [137], где авторам удалось с равным успехом описать фононный спектр дейтерированного бензола с помощью двух разных наборов параметров. В работе [138] была предпринята попытка найти оптимальные атом-атомные кривые с использованием экспериментальных частот нормальных колебаний ряда углеводородов (с учетом эффективных точечных зарядов на атомах).



Такое приближение, называемое квазигармоническим, применялось при анализе предельных частот нафталина, антрацена и дифенила в ряде работ, описанных в обзоре [90]. В последующем расчетном исследовании [139] было показано, что при малом изменении параметров ячейки наблюдается значительное изменение частот внешних колебаний (в то же время изменение частот внутримолекулярных колебаний и потенциальной энергии структуры мало).

Необходимо, однако, знать, в какой мере температурный сдвиг частот обусловлен именно изменением объема кристалла. С этой целью в работах [140,141] были измерены предельные частоты внешних колебаний нафталина в спектрах комбинационного рассеяния а) при атмосферном давлении и различных температурах, б) при комнатной температуре и различных давлениях. Из этих данных был сделан вывод, что температурная зависимость частот практически полностью обусловлена изменением объема. Отсюда вытекает, что квазигармоническое приближение может оказаться хорошим способом учета ангармоничности (по крайней мере, для низких температур).

Последнее было подтверждено серией работ Шеки и др. [96, 133, 135, 136], в которых результаты измерения полного спектра частот (при различных значениях **q**) были сопоставлены с данными расчетов, выполненных в квазигармоническом приближении. Для нафталина оказалось возможным [96, 133] в хорошем согласии с опытом вычислить спектр неупругого некогерентного рассеяния нейтронов и плотность фононных состояний, хотя экспериментальные данные по рассеянию нейтронов были получены при 80 К, а рентгеноструктурные данные [142] — при 123 К, что привело, конечно, к известным расхождениям. Аналогичными были итоги исследования, проведенного [135] на кристаллах бензола. Наконец, в работе [136], где с особой тщательностью был измерен спектр когерентного рассеяния нейтронов на монокристаллах дейтерированного нафталина при 6 К, удалось не только качественно, но во многом и количественно воспроизвести ход дисперсионных кривых.

Принципиальным недостатком квазигармонического приближения в описанном выше варианте является использование экспериментальных данных об изменениях кристаллической структуры при изменении температуры, в результате чего расчет динамики в значительной мере теряет априорный характер. Попытка устранить этот недостаток проведена в работе [143], где параметры решетки антрацена, *сим*-дибензо-1,5-циклооктадиена и адамантана при различных температурах были найдены путем минимизации свободной энергии, выражение которой, однако, было записано в гармоническом приближении. Расчет привел к удовлетворительному согласию с рентгенографическими данными.

Возможно, в будущем более радикальным способом учета ангармонизма окажется использование метода самосогласован-

ного поля. Попытки такого рода уже предпринимались. Таким способом рассчитывался, например, спектр либрационных колебаний в ориентационно упорядоченной фазе $CD_4$, где из-за большой амплитуды вращательных движений гармоническое приближение заведомо неприменимо [144]. Изучение динамики этого вещества было продолжено в работах [145, 146], причем рассматривалась и частично неупорядоченная по ориентациям фаза $CD_4$. При использовании метода самосогласованного поля матрица динамических коэффициентов выражается через эффективный потенциал, который не является гармоническим и зависит от температуры. Соответственно от температуры зависит и фононный спектр. В исследовании [147] удалось, модифицируя потенциал в процессе самосогласования, найти для кубических кристаллов гексаметилентетрамина значения параметра решетки и упругих постоянных в интервале температур 1—600 К и давлений от 0 до $3 \cdot 10^3$ МПа (параметр решетки находился из условия минимума свободной энергии). Были рассчитаны и дисперсионные кривые. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, за исключением температурной зависимости частот при больших значениях $|\mathbf{q}|$, т. е. на границе зоны Бриллюэна. Надо надеяться, что метод самосогласованного поля удастся применить и к менее симметричным кристаллам, хотя это сопряжено со значительными трудностями.

Следует отметить, что в решении проблемы ангармонизма значительную роль должны сыграть исследования неупругого рассеяния нейтронов на кристаллах, находящихся в условиях повышенного давления. Такие работы уже проводятся [148—150] и, по-видимому, в ближайшем будущем приобретут широкий размах.

Важная черта развития расчетных и экспериментальных исследований по динамике молекулярных кристаллов заключается в том, что они охватывают все большее число разнообразных органических веществ. Углубление интерпретации фононных спектров и шлифовка методики их расчета обеспечиваются в первую очередь скрупулезным изучением модельных объектов, к числу которых относятся, прежде всего, нафталин, бензол, антрацен. (Китайгородский метко назвал [47] нафталин «поваренной солью» для физики молекулярных кристаллов, и это замечание полностью сохраняет свою силу). Но, разобравшись с нафталином, исследователи все чаще обращаются к неисчерпаемому многообразию органических соединений: изучена динамика кристаллов дифенила [121, 151], ряда кристаллических хлорзамещенных углеводородов (ароматических и алифатических) [121], ряда фторзамещенных ароматических углеводородов [152], тетрацианоэтилена [153] и др. Множится число экспериментов и расчетов, объектами которых являются дейтеропроизводные (в дополнение к приведенным выше примерам можно назвать исследование [154], посвященное полностью дейтерированным гексаметилентетрамину и адамантану). Увенчались успехом исследования некоторых кристаллов с ориентационной неупорядоченностью (пластических фаз): $CD_4$ [145, 146] и дейтерированного адамантана [155—157]. Несомненно, в ближайшее время в нашем распоряжении окажутся данные о фононных спектрах еще более широкого круга веществ. Таким образом, сведения о динамике кристаллов становятся достоянием не только физики, но и химии.



Выше мы не касались кристаллов, построенных из малых (двух-, трех-, четырехатомных) молекул, хотя исследования таких кристаллов также ведутся в настоящее время весьма интенсивно. Малые молекулы чаще всего не являются органическими и, следовательно, выходят за рамки рассматриваемой темы. Впрочем, и успехи здесь намного скромнее, поскольку значительно возрастает ангармонизм колебаний и становятся существенными квантовые поправки (для кристаллов $\alpha$-$N_2$, например, вопрос о квантовых эффектах рассмотрен в работе [158]). Как мы уже говорили, только для достаточно крупных молекул (насчитывающих хотя бы десяток атомов) хорошо работает атом-атомное приближение — единственное на сегодняшний день универсальное средство расчета фононных дисперсионных кривых.

Закончим этот раздел цитатой из статьи [136] (в переводе с английского): «...Качественная картина вычисленных кривых уже очень похожа на правду. Это удивительно, если учесть, что параметры модели не подогнаны к рассчитанным частотам, а получены из макроскопических данных. По-видимому, можно сказать, что атом-атомные потенциалы несут в себе долю истины...»

### 5.2.2. СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Среднеквадратичное отклонение $n$-го атома от положения равновесия в анизотропном гармоническом приближении описывается симметричным тензором $U_n$ с шестью независимыми компонентами $U_{ij}$. Величина этого отклонения $\overline{u^2}$ в направлении единичного вектора $l$ с компонентами $l_i$ определяется формулой

$$\overline{u^2} = \sum_{i=}^{3} \sum_{j=1}^{3} U_{ij} l_i l_j \qquad (4)$$

Экспериментальное определение значений $U_{ij}$ для всех атомов кристалла (кроме атомов H) стало нормой современного рентгеноструктурного анализа. В обзоре [90] мы детально рассмотрели тепловые эллипсоиды атомов, полуоси которых пропорциональны квадратным корням из диагональных компонентов тензоров $U_n$; недиагональные компоненты определяют ориентацию эллипсоида.

Если молекулы жесткие, то отклонения атомов — это результат колебательного движения целых молекул, которое, согласно Крукшенку [159], описывается (для центросимметричной позиции молекул) двумя симметричными тензорами второго ранга — тензором трансляционных колебаний $T$ и тензором либрационных колебаний $L$. Связь тензоров $U_n$, $T$ и $L$ выражается соотношением

$$\overline{u^2} = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} U_{ij} l_i l_j = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} [T_{ij} l_i l_j + L_{ij} (l \times r_n)_i (l \times r_n)_j] \quad (5)$$

где $\mathbf{r}_n$ — радиус-вектор $n$-го атома.

Задача определения компонент $T_{ij}$ и $L_{ij}$ из тензоров $U_n$ решается методом наименьших квадратов. После приведения тензоров $T$ и $L$ к главным осям их компоненты приобретают смысл среднеквадратичных смещений, соответствующих этим осям, и углов, характеризующих ориентацию главных осей относительно системы координат кристалла.

В случае нецентросимметричного положения молекулы для описания ее колебаний к тензорам $T$ и $L$ приходится добавить, как показали Шомейкер и Трублад [160], несимметричный тензор второго ранга $S$. При этом, отказываясь от представления о непременном существовании центра либрации, полагают, что либрационное движение сочетает в себе повороты вокруг трех скрещивающихся осей и поступательные движения вдоль этих осей; таким образом, либрация приобретает винтовой характер. Соответственно компоненты тензора $S$ приобретают смысл шести сдвигов осей либрации относительно системы координат молекулы и трех винтовых шагов*. Связь тензоров $U_n$, $T$, $L$ и $S$ записывается в виде

$$U_{ij} = G_{ijkl} L_{kl} + H_{ijkl} S_{kl} + T_{ij} \quad (6)$$

где $G$ и $H$ — матрицы, составляемые из соответствующих комбинаций координат атомов.

В работе [161] дан простой вывод уравнений, предложенных Шомейкером и Трубладом.

Еще одно усовершенствование [162] модели, описывающей колебания молекул в кристаллах, имело целью учет ангармонических вкладов, которые становятся существенными при больших либрациях. Здесь была предусмотрена возможность смещения начала собственной системы координат молекулы относительно ее центра масс; это смещение описывается тензором первого ранга $\rho$, добавляемым к тензорам $T$, $L$ и $S$.

Как уже было сказано, использование моделей $TL$, $TLS$ и $TLS\rho$ предполагает жесткость молекулы, но оно оказывается полезным и для нежестких молекул именно тем, что позволяет оценить степень их нежесткости. В работах [163, 164] на основе сравнения экспериментальных значений компонент тензоров $U_n$ с их значениями, вычисленными из тензоров $T$, $L$ и $S$, среди 17 органических кристаллов было выявлено 9 веществ с жесткими молекулами, 6 — со сравнительно жесткими и 2 — с нежесткими. Расхождения соответствующих величин $U_{ij}$ указывали на характер внутримолекулярного движения атомов.

В современных исследованиях с помощью описанной техники нередко изучают колебания отдельных фрагментов молекул. Так, для 2-бензоил-1,3,4-трифенил-1-циклопентанола были рассмотрены [165] движение целой молекулы (в приближении жесткого тела) и независимые колебания отдельных жестких фрагментов. Оказалось, что трансляционные движения целой молекулы и ее фрагментов приблизительно одинаковы. Напротив, в либрациях есть существенная разница: если для целой молекулы они малы, то либрация фенильных групп относительно связей, соединяющих их с циклопентановым кольцом, значительно больше. Аналогичный результат получен в работе [166], где установлено, что отдельные части молекулы 3-фенил-3-бензил-N-метилсукцинимида ведут себя как жесткие тела и вместе с тем достаточно интенсивно движутся относительно друг друга. Разумный характер результатов, получаемых в таких исследованиях, показывает, что параметры тепловых эллипсоидов, найденные путем современного рентгеноструктурного анализа и структурной нейтронографии (при достаточно низком значении фактора расходимости), не являются просто подгоночными параметрами и правильно описывают тепловое движение атомов и молекул по крайней мере в качественном отношении.

Последнее находит дополнительное подтверждение при расчетах компонентов тензоров $U$, $T$, $L$ и $S$ из фононных спектров. Методика такого расчета была предложена Поли [98, 167] и реализована на примере антрацена [98] (соответствующие формулы и полученные данные приведены в [90]), а также карбамида [168]; при этом использовались спектры, вычисленные в атом-атомном приближении для антрацена и в приближении молекула-молекула (с учетом диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей) для карбамида. На основе полного решеточно-динамического расчета компоненты тензоров $T$ и $L$ для нафталина и антрацена при различных температурах были найдены также в [169]. Во всех этих исследованиях вычисленные значения хорошо воспроизводили данные рентгеноструктурного анализа.

Предпринимались также успешные попытки определения среднеквадратичных смещений атомов и молекул из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов. Так, в работе [170] внутримолекулярные смещения атомов в гексаметилентетрамине были найдены из КР- и ИК-спектров, а смещения,

* В этой удивительно красивой модели есть математическая тонкость: лишь 8 (любых) компонентов тензора $S$ являются независимыми, девятый можно задать произвольно.

обусловленные внешними колебаниями, — из дисперсионных кривых; суммарные смещения оказались весьма близкими к определенным с помощью структурной нейтронографии. Положительные результаты были получены [171] также для кристаллов 9,10-антрахинона при 20 и −144 °С при сравнении тензоров T и L, найденных из спектров неупругого рассеяния нейтронов и из рентгенографических данных.

Таким образом, различные экспериментальные методы и эмпирические расчеты в хорошем согласии друг с другом дают нам сегодня объективную информацию о колебательном движении атомов и молекул в органических кристаллах.

### 5.2.3. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Важнейшая из конечных задач кристаллохимии — расчет термодинамических величин, в первую очередь свободной энергии, на основе структурных данных. Такой расчет позволяет непосредственно связать строение твердого вещества с его физическими характеристиками, служит основой для интерпретации фазовых переходов и является необходимым звеном при направленном синтезе материалов с заранее заданными свойствами.

Один из возможных путей решения этой задачи — использование дебаевского приближения, согласно которому кристалл рассматривается как непрерывная упругая среда с распространяющимися в ней акустическими волнами. Однако неоднократные попытки реализации таких расчетов применительно к молекулярным органическим кристаллам, достаточно подробно рассмотренные в обзоре [90], в целом привели к негативным результатам (последнее отмечено, в частности, в монографии [47]). Причина недостаточности дебаевского приближения в первую очередь кроется в непригодности этой модели для описания либрационного движения молекул.

Существенно более эффективным оказывается расчет термодинамических функций на основе полного вычисления фононного спектра. Для записи соответствующих выражений используется функция распределения частот $g_r(\nu)$, имеющая следующий смысл: $g_r(\nu)d\nu$ — это число частот в $r$-той ветви, лежащих в интервале от $\nu$ до $\nu+d\nu$. Тогда свободная энергия $F$ может быть найдена с помощью формул

$$F = U_0 + E_{кол} - TS$$

$$E_{кол} = \sum_r \int_0^\infty g_r(\nu)\left[\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}\right]d\nu$$

$$S = k\sum_r \int_0^\infty g_r(\nu)\left\{\frac{h\nu/kT}{\exp(h\nu/kT) - 1} - \ln[1 - \exp(-h\nu/kT)]\right\}d\nu$$



где $U_0$ — потенциальная энергия кристалла при 0 К, вычисляемая в атом-атомном приближении; $E_{кол}$ — колебательная часть внутренней энергии; $S$ — энтропия.

Соответственно рассчитывается и температурная зависимость теплоемкости $C_V$.

Расчеты такого рода весьма громоздки, и поэтому не удивительно, что они проведены (в более или менее полном виде) лишь в небольшом числе работ. В ряде исследований удалось хорошо воспроизвести температурный ход теплоемкости $C_V$ некоторых молекулярных кристаллов (бензол [100], $CO_2$ [172], гексаметилентетрамин [105]). Вычисление как внешних, так и внутренних частот для *н*-гексана и *н*-октана позволило найти [122] теплоту сублимации этих кристаллов при 0 К с учетом нулевых колебаний. В работе [143] расчет свободной энергии на основе фононного спектра был использован для определения параметров решеток антрацена, дибензо-1,5-циклооктадиена и адамантана при разных температурах. Для нафталина, антрацена, пирена при 298 К и адамантана при 160 К были найдены [173] (в приближении жестких молекул) энтальпия сублимации, теплоемкости $C_V$ и $C_P$, энтропия, свободная энергия и давление пара. В работе [152] аналогичные вычисления были выполнены для фторзамещенных ароматических углеводородов.

Весьма значительные затраты машинного времени, необходимые для таких вычислений, приводят к естественному стремлению осуществить вычисление термодинамических функций, минуя полное решение динамической задачи. Такую возможность открывает статистическая механика, в которой свободная энергия выражается через соответствующий конфигурационный интеграл. В работе [174] для расчета термодинамических функций молекулярных кристаллов было предложено использовать ячеечную модель [175].

Согласно этой модели занятое молекулярной системой пространство разбивается на $N$ ячеек, центры которых образуют решетку. В каждой ячейке содержится одна молекула, положение и ориентация которой описываются шестимерным вектором **q**, включающим три трансляционные и три ротационные компоненты. Считается, что движение молекулы не зависит от движения молекул в соседних ячейках. Тогда конфигурационный интеграл выражается достаточно просто:

$$Q = \left\{\exp\left[-\frac{U(\overline{q})}{2kT}\right]V_t\right\}^N$$

где $U(\overline{\mathbf{q}})$ — потенциальная энергия кристаллической структуры, отвечающая равновесному положению молекул $\overline{\mathbf{q}}$; $V_t$ — так называемый свободный объем.

Величина свободного объема определяется формулой

$$V_t = \int_\Delta \exp\left[-\frac{U(q) - U(\overline{q})}{kT}\right]dq$$

(где Δ — объем ячейки). В ходе расчета на ЭВМ случайным образом (методом Монте-Карло) строятся конфигурации молекул в фазовом пространстве и усредняются значения подынтегральных функций.

Такой подход в сочетании с методом атом-атомных потенциалов был использован [176—178] для расчета зависимости оптимальной кристаллической структуры адамантана и бензола от температуры и давления, что позволило интерпретировать полиморфные переходы в этих веществах. В каждой точке свободная энергия подвергалась минимизации по структурным параметрам. Расчет проводился для каждой из двух модификаций вещества (структурные классы считались известными): пересечение двух кривых свободной энергии, которые при этом получались, соответствовало полиморфному превращению. В итоге удалось в хорошем согласии с опытом предсказать температуру фазового перехода адамантана. Для бензола точка пересечения изотерм попала в область отрицательных давлений. Авторы объясняют это тем, что изменение энергии при изменении давления невелико и сравнимо с ошибкой расчета. Важно, однако, что в данном случае удалось воспроизвести хотя бы качественную картину полиморфного превращения при изменении давления.

Итак, общая картина современного состояния той области науки, которая была рассмотрена в нашем обзоре, выглядит следующим образом. Расчетно-теоретические исследования динамики молекулярного кристалла открывают в настоящее время перспективы предсказания строения твердого органического вещества и его макросвойств при различных термодинамических условиях, адекватно воспроизводя результаты прогрессирующих экспериментальных методов. Вместе с тем в полной мере сохраняет свое значение и достаточно хорошо разработанная статическая модель органического кристалла, которая попрежнему остается основным средством качественной интерпретации специфических особенностей конкретных кристаллических структур.

## 5.3. ЛИТЕРАТУРА


1. **Вайнштейн Б. К.** Современная кристаллография, т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М., Наука, 1979. 384 с.
2. **Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К.** Нейтроны и твердое тело, т. 1. Структурная нейтронография. М., Атомиздат, 1979. 343 с.
3. **Dornberger-Schiff K.** Lehrgang uber OD-Structuren. Berlin, Acad. Verl., 1966. 199 S.
4. **Давыдов А. С.** Теория твердого тела. М., Наука, 1976. 639 с.
5. **Фейнман Р., Лейтон Р., Сенс М.** Фейнмановские лекции по физике, т. 7. Физика сплошных сред. Пер. с англ./Под ред. Я. А. Смородинского. М., Мир, 1966. 290 с.
6. **Делоне Б. Н., Падуров Н. Н., Александров А. Д.** Математические основы структурного анализа кристаллов. М. — Л., Гостехтеоретиздат, 1934. 328 с.
7. **Делоне Б. Н., Долбилин Н. П., Штогрин М. И., Галиулин Р. В.** — ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 19—21.
8. **Галиулин Р. В.** — Кристаллография, 1979, т. 24, с. 661—665.
9. **Татевский В. М.** Строение молекул. М., Химия, 1977. 512 с.
10. **Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К.** Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929—1970. М., Наука, 1980. 647 с.
11. International Tables for X-Ray Crystallography. Birmingham, Kynoch Press, 1965, v. 1, 558 p.
12. **Китайгородский А. И.** Органическая кристаллохимия. М., Изд-во АН СССР, 1955. 558 с.
13. **Nowacki W., Matsumoto T., Edenhartner A.** — Acta Cryst., 1967, v. 22, p. 935—940.
14. **Зоркий П. М., Бельский В. К., Лазарева С. Г., Порай-Кошиц М. А.** — Ж. структ. хим., 1967, т. 8, с. 312—316.
15. **Зоркий П. М., Тимофеева Т. В.** — Там же, 1974, т. 15, с. 318—320.
16. **Iwasaki F., Kowano Y.** — Acta Cryst., 1977, B33, p. 2455—2459.
17. **Takusagawa F., Jacobson R. A.** — Ibid., 1978, B34, p. 213—218.
18. **Adams J. M., Morsi S. E.** — Ibid., 1976, B32, p. 1345—1347.
19. **Colapietro M., Domenicano A., Pela Cecarini G.** — Ibid., 1979, B35, p. 890—894.
20. **Cruickshank D. W. J.** — Ibid., 1957, v. 10, p. 504—508.
21. **Folting K., Merritt, Jr., Lynne L.** — Ibid., 1977, B33, p. 3540—3542.
22. **Robertson J. M., Woodward I.** — Proc. Roy. Soc., 1938, A164, p. 436—446.
23. **Самарская В. Д., Мясникова Р. М., Китайгородский А. И.** — Кристаллография, 1968, т. 13, с. 616—621.
24. **Iball J., Scrimgeour S. N.** — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1974, part 2, p. 1445—1448.
25. **Belsky V. K., Zorkii P. M.** — Acta Cryst., 1977, A33, p. 1004—1006.
26. **Zorkii P. M., Razumaeva A. E., Belsky V. K.** — Ibid., 1977, A33, p. 1001—1004.
27. **Черникова Н. Ю., Зоркий П. М.** — Ж. структ. хим., 1979, т. 20, с. 456—462.
28. **Бельский В. К.** — Там же, 1974, т. 15, с. 726—729.
29. **Müller U.** — Acta Cryst., 1978, B34, p. 1044—1046.
30. **Зоркий П. М., Разумаева А. Е.** — Ж. структ. хим., 1979, т. 20, с. 463—466.
31. **Разумаева А. Е., Зоркий П. М.** — Там же, 1980, т. 21, с. 77—82.
32. **Зоркий П. М., Копцик В. А.** — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 11. М., Изд-во МГУ, 1979, с. 113—183.
33. **Зоркий П. М., Черникова Н. Ю.** — Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 1265—1270.
34. **Roth W. L., Harker D.** — Acta Cryst., 1948, v. 1, p. 34—42.
35. **Кондрашев Ю. Д., Андреева Н. А.** — Ж. структ. хим., 1963, т. 4, с. 454, 455.
36. **Rutherford J. S., Calvo C.** — Z. Kristallogr., 1969, Bd. 128, S. 229—258.
37. **Jeffrey G. A., Robbins A.** — Acta Cryst., 1978, B34, p. 3817—3820.
38. **Nowacki W.** — Helv. Chim. Acta, 1943, v. 26, p. 459—462.
39. **Haisa M.** — Acta Cryst., 1978, A34, p. 753—759.
40. **Brianso M.-C.** — Ibid., 1977, A33, p. 307—310.
41. **Зоркий П. М.** — Кристаллография, 1968, т. 13, с. 26—32.
42. **Зоркий П. М., Порай-Кошиц М. А.** — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 1. М., Изд-во МГУ, 1968, с. 98—172.
43. **Зоркий П. М., Бельский В. К.** — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 4. М., Изд-во МГУ, 1970, с. 379—406.
44. **Бельский В. К., Дзябченко А. В.** — Ж. структ. хим., 1975, т. 16, с. 437—440.
45. **Зоркий П. М., Бельский В. К.** — Там же, 1972, т. 13, с. 306—308.
46. **Китайгородский А. И.** — Изв. АН СССР, Отд. хим., наук, 1946, № 3, с. 265—274.
47. **Китайгородский А. И.** Молекулярные кристаллы. М., Наука, 1971. 424 с.
48. **Зефиров Ю. В., Зоркий П. М.** — Ж. структ. хим., 1974, т. 15, с. 118—122.
49. **Good R. J., Hope C. J.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 540—543.
50. **Зефиров Ю. В., Зоркий П. М.** — Ж. структ. хим., 1976, т. 17, с. 994—998.
51. **Jamasaki K.** — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, p. 1262—1267.

52. **Nyburg S. C.** — J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2493—2501.
53. **Бельский В. К., Четкина Л. А., Зоркий П. М., Гольдер Г. А.** — Кристаллография, 1970, т. 15, с. 262—267.
54. **Pimentel G. C., McClellan A. L.** — Annu. Rev. Phys. Chem., 1971, v. 22, p. 347—385.
55. **Pimentel G. C., McClellan A. L.** The Hydrogen Bond. San Francisco — London, Ed. W. H. Freeman, 1960. 475 p.
56. **Kuleshova L. N., Zorkii P. M.** — Acta Cryst., 1981, B37, p. 1363.
57. **Yamabe S., Morokuma K.** — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4458—4465.
58. **Зоркий П. М., Порай-Кошиц М. А., Псалидас В. С.** — Ж. структ. хим., 1966, т. 7, с. 577—582.
59. **Зоркий П. М., Порай-Кошиц М. А., Свешникова С. Н.** — Там же, с. 752—756.
60. **Зоркий П. М. и др.** — Там же, 1969, т. 10, с. 633—637.
61. **Презман Л. М., Зоркий П. М.** — Там же, 1971, т. 12, с. 1044—1051.
62. **MacNicol D. D., McKendrick J. J., Wilson D. R.** — Chem. Soc. Rev., 1978, v. 7, p. 65—87.
63. **Зефиров Ю. В., Зоркий П. М.** — Вестн. Моск. ун-та, Сер. хим., 1978, т. 19, с. 554—558.
64. **Бельский В. К., Зоркий П. М.** — Ж. структ. хим., 1970, т. 11, с. 75—79.
65. **Зефиров Ю. В., Зоркий П. М.** — Вестн. Моск. ун-та, Сер. хим., 1979, т. 20, с. 104—106.
66. **Паулинг Л. (Полинг).** Природа химической связи. Пер. с англ./ /Под ред. Я. К. Сыркина. М., Госхимиздат, 1947. 440 с.
67. **Pauling L.** The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. 3-rd ed. N. Y., Cornell Univ. Press, 1960. 644 p.
68. **Bondi A.** — J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 441—451.
69. **Зефиров Ю. В., Зоркий П. М.** — Ж. структ. хим., 1976, т. 17, с. 745—746.
70. **Зефиров Ю. В., Порай-Кошиц М. А.** — Там же, 1980, т. 21, № 4, с. 150—155.
71. **Hill T. L.** — J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 465; 1948, v. 16, p. 399—404.
72. **Westheimer F. H.** — J. Chem. Soc., 1947, v. 15, p. 252—260.
73. **Barton D. H. R.** — Ibid., 1948, p. 340—342.
74. **Girifalco L. A., Lad R. A.** — J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 693—697.
75. **Crowell A. D.** — Ibid., 1958, v. 29, p. 446, 447.
76. **Crowell A. D., Steele R. B.** — Ibid., 1961, v. 34, p. 1347—1349.
77. **Китайгородский А. И.** — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 116—119.
78. **Китайгородский А. И., Мирская К. В.** — Кристаллография, 1961, т. 6, с. 507—514.
79. **Дашевский В. Г.** Конформации органических молекул. М., Химия, 1974. 431 с.
80. **Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П.** Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия, 1975. 284 с.
81. **Kitaigorodski A. I.** — Chem. Soc. Rev., 1978, v. 7, p. 133—166.
82. **Simonetta M.** — In: Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals. N. Y. — London, 1975, p. 547—599.
83. **Тимофеева Т. В., Черникова Н. Ю., Зоркий П. М.** — Усп. хим., 1980, т. 49, с. 966—997.
84. **Shipman L. L., Burgess A. W., Scheraga H. A.** — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1975, v. 72, p. 543—547.
85. **Burgess A. W., Shipman L. L., Scheraga H. A.** — Ibid., p. 854—858.
86. **Burgess A. W., Shipman L. L., Nemenoff R. A., Scheraga H. A.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 23—29.
87. **Schnepp O.** — Advances Atom. Mol. Phys., 1969, v. 5, p. 155—200.
88. **Schnepp O., Jacobi N.** — Adv. Chem. Phys., 1972, v. 22, p. 205—257.
89. **Taddei G., Califano S.** — Riv. nuovo cim., 1969, v. 1, p. 547—568.
90. **Афонина Н. Н., Зоркий П. М.** — В кн.: Кристаллохимия. (Итоги науки и техники). М., ВИНИТИ, 1974, с. 149—198.
91. **Dolling G.** — In: Dynamical Properties of Solids. Amsterdam — Oxford, North-Holland Publ., 1974, v. 1, p. 541—629.



92. **Berney C. V.** — In: Spectroscopy in Biology and Chemistry. Neutron, X-Ray, Laser. N. Y. — L., 1974, p. 297—321.
93. Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering. Berlin, Springer, 1977. 349 p.
94. Neutron Inelastic Scattering 1977. Proc. Symp., Vienna, 17—21 Oct. 1977, Vienna, Int. Atom. Energy Agency, 1978, v. 1, 649 p., v. 2. 556 p.
95. **Carlile C. J., Salter D. C.** — High Temp. — High Pressures, 1978, v. 10, № 1, p. 1—27.
96. **Бохенков Э. Л., Натканец И., Шека Е. Ф.** — Ж. эксп. и теор. физ., 1976, т. 70, с. 1027—1043.
97. **Cochran W., Pawley G. S.** — Proc. Roy. Soc., 1964, A280, p. 1—22.
98. **Pawley G. S.** — Phys. status solidi, 1967, v. 20, p. 347—360.
99. **Pawley G. S., Cyvin S. J.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 4073—4077.
100. **Nakamura M., Miyazawa T.** — Ibid., 1969, v. 51, p. 3146—3147.
101. **Taddei G., Bonadeo H., Califano S.** — Chem. Phys. Lett., 1972, v. 13, p. 136—139.
102. **Taddei G. e. a.** — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 966—978.
103. **Bonadeo H., Taddei G.** — Ibid., p. 979—984.
104. **Rafizadeh H. A., Yip S.** — Ibid., 1970, v. 53, p. 315—325.
105. **Dolling G., Powell B. M.** — Proc. Roy. Soc., 1970, A319, p. 209—235.
106. **Lutz U. A., Haig W.** — Solid State Communs, 1970, v. 8, p. 165—166.
107. **McMullan J. T., Hogan J. N.** — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5142—5144.
108. **Bonadeo H., D'Alessio E.** — Chem. Phys. Lett., 1973, v. 19, p. 117—119.
109. **Schnepp O., Jacobi N.** — In: Dynamical Properties of Solids. Amsterdam, etc., North-Holland Publ. Co., 1975, v. 2, p. 151—204.
110. **Wamsley S. H.** — In: Rendiconti della Scuola internazionale di fisica «Enrico Fermi», Varenna sul Lago di Como, Corso 55. Dinamica dei reticoli e forze intermolecolari. N. Y. — L., Academic Press, 1975, p. 82—114.
111. **Dows D. A.** — Ibid., p. 115—135.
112. **Dolling G.** — In: Methods of Computing in Physics. Adv. Res. and Appl., N. Y., 1976, v. 15, p. 1—40.
113. **Decius J. C., Hexter R. M.** Molecular Vibrations in Crystals. N. Y., McGrow-Hill Int. Book Co., 1977. 392 p.
114. **Powles J. G.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1976, Bd. 80, № 4, S. 259—267.
115. **White J. W.** — In: Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering. Berlin, Springer, 1977, p. 197—254.
116. **Chaplot S. L.** — Govt. India Atom. Energy Commis. [Rept.], 1978, № 972, p. 1—62.
117. **Baranovic G.** — Fizika, 1976, v. 8, Suppl., p. 134—135.
118. **Mackenzie G. A., Pawley G. S., Dietrich O. W.** — J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, v. 10, p. 3723—3736.
119. **Neto N., Taddei G., Califano S., Walmsley S. H.** — Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 457—468.
120. **Chandrasekharan V., Walmsley S. H.** — Ibid., 1977, v. 33, № 2, p. 573—583.
121. **Pomposiello M. C., Bonadeo H., D'Alessio E.** — Chem. Phys. Lett., 1975, v. 35, p. 379—382.
122. **Warshel A., Lifson S.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 582—594.
123. **Warshel A.** — Ibid., 1971, v. 54, p. 5324—5330.
124. **Neto N., Richini R., Califano S., Walmsley S. H.** — Chem. Phys., 1978, v. 29, p. 167—179.
125. **Califano S., Righini R., Walmsley S. H.** — Chem. Phys. Lett., 1979, v. 64, p. 491—494.
126. **Luty T., Pawley G. S.** — Phys. status solidi, 1974, v. 66, p. 309—319.
127. **Luty T.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1231—1236.
128. **Pawley G. S., Leech J. W.** — J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, v. 10, p. 2527—2546.
129. **Sataty Y. A., Ron A., Brith M.** — Chem. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 500—503.
130. **Sataty Y. A., Ron A.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1578—1580.
131. **Lefebvre J. e. a.** — J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, v. 8, p. 2011—2021.
132. **Suzuki M., Yokoyama T., Ito M.** — Spektr. Acta, 1968, v. 24A, p. 1091—1107.

133. **Bokhenkov E. L. e. a.** — Phys. status solidi, 1978, B85, p. 331—342.
134. **Munn R. W.** — Phys. Rev. B: Solid State, 1975, v. 12, p. 3491—3493.
135. **Bokhenkov E. L. e. a.** — Nuovo Cim., 1978, v. 44B, p. 324—336.
136. **Natkaniec I. e. a.** — J. Phys. C: Solid State Phys., 1980, v. 13, p. 4265—4283.
137. **Powell B. M., Dolling G., Bonadeo H.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2428—2433.
138. **Starr T. L., Williams D. E.** — Acta Cryst., 1977, A33, p. 771—776.
139. **Huler E., Warshel A.** — Chem. Phys., 1975, v. 8, p. 239—244.
140. **Dows D. A. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 595—599.
141. **Brafman O.** — Ibid., 1974, v. 24, p. 381—385.
142. **Пономарев В. И., Филиппенко О. С., Атовмян Л. О.** — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 392—394.
143. **Filippini G., Gramaccioli C. M., Simonetta M., Suffritti G. B.** — Chem. Phys. Lett., 1975, v. 35, p. 17—20.
144. **Hüller A.** — Phys. Rev. B: Solid State, 1974, v. 10, p. 4403—4412.
145. **Michel K. H., Kroll D. M.** — Ferroelectrics, 1976, v. 14, p. 611—613.
146. **Michel K. H., Kroll D. M.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1300—1314.
147. **Wasiutynski T.** — Phys. status solidi, 1976, B76, p. 175—181.
148. **Pawley G. S., Mika K.** — Ibid., 1974, B66, p. 679—686.
149. **Schmelzer U. e. a.** — Ibid., 1979, B91, p. K27—K29.
150. **Calus J. e. a.** — J. Phys. C: Solid State Phys., 1981, v. 14, p. 1025—1041.
151. **Nartowski M. e. a.** — J. Mol. Struct., 1978, v. 46, p. 503—508.
152. **Filippini G. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 39, p. 14—18.
153. **Luty T., van der Avroid A., Mierzejewski A.** — Ibid., 1979, v. 61, p. 10—14.
154. **Thomas M. W.** — Ibid., 1975, v. 32, p. 271—273.
155. **Windsor C. G. e. a.** — J. Phys., 1978, C11, p. 1741—1749.
156. **Damien J. C. e. a.** — Ibid., p. 4323—4340.
157. **Damien J. C., Fouret R., Currat R.** — Mol. Cryst. a. Liquid Cryst., 1979, v. 52, p. 315—329.
158. **Dunmore P. V.** — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3348—3353.
159. **Cruickshank D. W. J.** — Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 754—756.
160. **Shoemaker V., Trueblood K. N.** — Ibid., 1968, B24, p. 63—76.
161. **Rae A. D.** — Ibid., 1975, A31, p. 570—574.
162. **Scheringer C.** — Ibid., 1978, A34, p. 702—709.
163. **Burns D. M., Ferrier W. G., McMullan J. T.** — Ibid., 1967, v. 22, p. 623—629.
164. **Burns D. M., Ferrier W. G., McMullan J. T.** — Ibid., 1968, B24, p. 734—737.
165. **Lebioda L., Ciechanowicz-Rutkowska M.** — Acta phys. polonica, 1978, A53, p. 195—200.
166. **Rosenfield R. E., Trueblood K. N., Dunitz J. D.** — Acta Cryst., 1978, A34, p. 828—829.
167. **Pawley G. S.** — Ibid., 1968, B24, p. 485, 486.
168. **Lefebvre J.** — Phys. status solidi, 1972, B49, p. 673—684.
169. **Vovelle F., Chedin M. P., Dumas G. G.** — Mol. Cryst. a. Liquid Cryst., 1978, v. 48, p. 261—271.
170. **Willis B. T. M., Howard J. A. K.** — Acta Cryst., 1975, A31, p. 514—520.
171. **Miyazaki Y., Ito M.** — Chem. Phys. Lett., 1975, v. 33, p. 121—125.
172. **Suzuki M., Schnepp O.** — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5349—5356.
173. **Filippini G., Gramaccioli C. M., Simonetta M., Suffritti G. B.** — Chem. Phys., 1975, v. 8, p. 136—146.
174. **Holt A. C. e. a.** — Physica, 1970, v. 49, p. 61—76.
175. **Baker J. A.** Lattice Theories of Liquid State. Oxford etc., Pergamon Press, 1963. 260 p.
176. **Pertsin A. J., Nauchitel V. V., Kitaigorodsky A. I.** — Mol. Cryst. a. Liquid Cryst., 1975, v. 31, p. 205, 206.
177. **Pertsin A. J., Kitaigorodsky A. I.** — Mol. Phys., 1976, v. 32, p. 1781—1784.
178. **Перцин А. И., Китайгородский А. И.** — Крнсталлография, 1976, т. 21, с. 587, 588.



## THE STATIC AND DYNAMIC STRUCTURE OF THE ORGANIC CRYSTAL

*P. M. Zorkii*

Summary

Two levels of the modern model representation of organic (molecular) crystal structures are discussed: the static model which fixes the mean positions of atom nuclei in time, and the dynamical model which takes into consideration the oscillations of atoms and molecules.

On the static level the most common cases and some anomalous variants of molecular packings in crystals are described. The general picture of homomolecular crystal structures is interpreted on the basis of the method of the potential function symmetry. The modern state of the theory of the dense packing of molecules and the apparatus of the van der Waals atom radii are discussed. The principles of atom - - atom energy calculation of intermolecular interactions in crystals are given.

On the level of the dynamical model the experimental and theoretical investigations of the phonon spectra and of the meansquare displacements of atoms and molecules are reviewed. In conclusion the paths of thermodynamic functions calculations based on crystal structure and thermal motion data are analysed.

УДК 543.544 : 539

# 6. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ ИЗ ДАННЫХ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ХРОМАТОСКОПИЯ)

*А. В. Киселев*

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет
и Институт физической химии АН СССР

В современном естествознании — в химии, физике, биологии и медицине — исследования межмолекулярных взаимодействий и конформаций молекул наряду с изучением химической связи приобретают все большее значение. Здесь необходимо комплексное применение прямых и косвенных, экспериментальных и теоретических методов. В последние годы предложен и разработан косвенный метод исследования структуры (геометрии) молекул, основанный на экспериментальном, с помощью адсорбционной хроматографии, определении термодинамических характеристик межмолекулярных взаимодействий, возникающих при адсорбции этих молекул. Этот метод получил название хроматоскопии или хроматоструктурного анализа. В настоящее время он основывается на данных газоадсорбционной хроматографии, но в дальнейшем его, по-видимому, можно будет распространить и на другие виды хроматографии.

Основная идея метода заключается в том, что среди макроскопических свойств вещества одними из наиболее чувствительных к геометрии молекул являются адсорбционные свойства, если адсорбция происходит на однородной плоской поверхности твердого тела при очень малом ее заполнении. В этом случае молекула адсорбируемого вещества (адсорбата) испытывает действие межмолекулярных сил только со стороны поверхности адсорбента, а не со всех сторон, как в сжатых газах, жидкостях, твердых телах, а также при адсорбции при больших заполнениях поверхности. Долгое время, однако, эта особенность проявления межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбат — адсорбент не привлекала внимания исследователей. Это было связано, во-первых, с тем, что неоднородность поверхности традиционно применяемых адсорбентов (активные угли, ксерогели), маскировало влияние структуры молекул адсорбата, а во-вторых, с тем, что обычными статическими методами нельзя было исследовать адсорбцию наиболее интересных по структуре сложных веществ с небольшим давлением пара (особенно при малых заполнениях поверхности).

В последнее время, однако, эти затруднения удалось преодолеть благодаря двум важным экспериментальным достижениям. Одно из них — получение непористого адсорбента — графитированной термической сажи (ГТС) — с одноатомной однородной поверхностью, хорошо моделирующей базисную грань графита, что было осуществлено при обработке вблизи 3000 °С термической сажи в восстановительной атмосфере; второе — использование для изучения адсорбции газоадсорбционной хроматографии с высокочувствительными детекторами. Применение хроматографии дало возможность изучать в широком интервале температур (до 450 °С) адсорбцию многих легко- и труднолетучих веществ разного строения при весьма малом (нулевом) заполнении поверхности адсорбента, когда взаимодействиями адсорбат — адсорбат можно пренебречь.

Таким образом, хроматография, уже давно зарекомендовавшая себя как один из наиболее тонких методов аналитической химии, нашла свое место и в ряду физико-химических методов исследования структуры молекул.

Термодинамической характеристикой межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент, непосредственно измеряемой хроматографическим методом, является константа Генри. Эту константу (макроскопическую характеристику) со структурой адсорбирующейся молекулы (микроскопической характеристикой) связывает молекулярно-статистическая теория адсорбции. При малом (нулевом) заполнении однородной поверхности (ГТС), изучать которое и позволяет газовая хроматография, эта теория приводит к довольно простым выражениям, связывающим константу Генри с потенциальной энергией межмолекулярного взаимодействия адсорбат—адсорбент, сильно зависящей от структуры молекул адсорбата и адсорбента. В расчетах термодинамических характеристик адсорбции используют полуэмпирические атом-атомные потенциальные функции межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент.

Высокая чувствительность констант Генри к геометрии молекул позволяет также поставить и решать обратную молекулярно-статистическую задачу: определять геометрические параметры молекул неизвестной структуры, используя экспериментальные газохроматографические данные и атом-атомные потенциалы, выверенные по адсорбции молекул известной структуры на том же адсорбенте.

В предлагаемом обзоре обсуждены прямая и обратная молекулярно-статистические задачи и их решение для адсорбции как на неспецифическом адсорбенте ГТС, так и на ионном адсорбенте цеолите. Адсорбатами служат углеводороды разных классов.

Круг этих задач предстоит расширить. Так, необходимо определение атом-атомных потенциальных функций для адсорбции

на ГТС не только углеводородов, но и их производных, содержащих атомы галогенов, кислорода, азота, серы и других элементов в разных валентных состояниях. Однако применение газовой хроматографии для получения констант Генри ограничено. Термически нестойкие вещества и вещества с большой молекулярной массой трудно или невозможно перевести в газовую фазу без разложения. Кроме того, в газовой хроматографии по мере роста молекулярной массы молекул растет энергия адсорбции и увеличивается время удерживания, поэтому надо повышать температуру колонки, а это приводит к уменьшению вклада в общую энергию адсорбции таких специфических видов взаимодействия, как водородная связь и комплексообразование. В этих случаях особое значение приобретает разработка хроматоскопического метода с использованием данных жидкостной хроматографии.

СОДЕРЖАНИЕ



## 6.1. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ ПРИ АДСОРБЦИИ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ К ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ

Адсорбция на однородной плоской поверхности твердого тела при малом (нулевом) ее заполнении весьма чувствительна к геометрии молекул. Молекула адсорбируемого вещества (адсорбата) испытывает действие межмолекулярных сил только с одной стороны — со стороны поверхности полубесконечного кристалла адсорбента (а не со всех сторон, как в сжатых газах, жидкостях и твердых телах). Поэтому константа Генри адсорбционного равновесия, представляющая одну из термодинамических характеристик межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент, сильно зависит от геометрии молекулы адсорбата. У тех изомеров, молекулы которых имеют структуру, наиболее близкую к плоской, расстояния между образующими молекулу атомами и поверхностью адсорбента оказываются наименьшими, а энергия межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент и связанная с ней константа Генри — наибольшими. Наоборот, у изомеров с наиболее искривленными молекулами среднее расстояние между ее атомами и поверхностью будет наибольшим, а константа Генри — наименьшей. Долгое время, однако, на эту простую и важную закономерность не обращали должного внимания. Это было обусловлено следующими причинами. Во-первых, такие традиционно употребляемые адсорбенты, как активные угли и ксерогели, очень неоднородны. Во-вторых, обычными статическими методами невозможно было изучать адсорбцию сложных веществ с невысоким давлением пара. Статические методы не позволяли работать при очень малых заполнениях поверхности, а только при таких заполнениях можно пренебречь влиянием межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбат.

Два важных экспериментальных достижения последних десятилетий способствовали преодолению этих затруднений. Первое — получение графитированных при 3000 °С термических саж (ГТС) [1] — адсорбентов, обладающих одноатомной однородной плоской поверхностью, очень близкой к базисной грани графита (см. обзоры [2—5]). Удельная поверхность наиболее однородных образцов ГТС составляет от 6 до 12 м²/г, а ее непористые частицы имеют размеры около 0,5 мкм. Электронно-микроскопические исследования [6] показали, что базисные грани графита, образующие поверхность частиц ГТС, почти не имеют дефектов и на ребрах этих частиц часто не разрываются, а лишь изгибаются.

Вторым достижением явилось использование чувствительных детекторов для изучения адсорбции при очень малых (нулевых) заполнениях поверхности высокочувствительного газохроматографического метода. Этот метод позволил работать со множеством довольно сложных веществ разной структуры в широком интервале температур. Объединение этих двух экспериментальных достижений в газоадсорбционной хроматографии на ГТС как раз и позволило установить связь константы Генри со структурой молекул адсорбата. Впервые на это было обращено внимание в работе [7].

Разнообразные примеры разделения на ГТС молекул разного геометрического строения, в частности, структурных изомеров, и определенные для них константы Генри адсорбционного равновесия приведены в обзорах [3—5]. Здесь мы ограничимся лишь некоторыми примерами из последних работ.

Рассмотрим сначала влияние на удерживание на ГТС структуры молекул с квазижестким скелетом (т. е. не имеющих внутреннего вращения), а именно структурных изомеров поли-

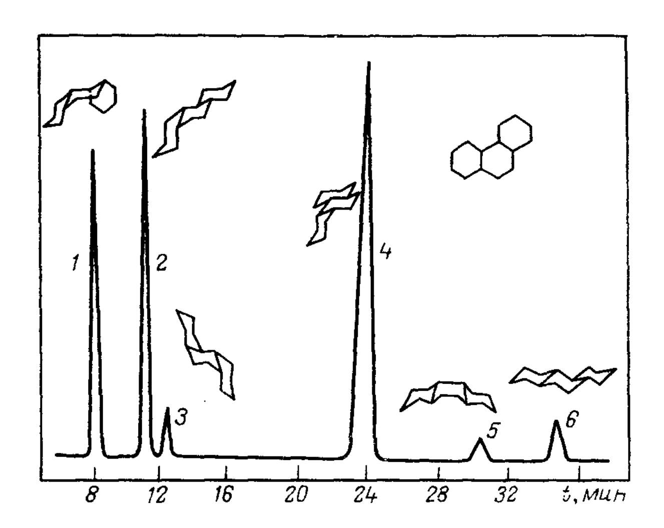



*Рис. 6.1.* Разделение изомеров пергидрофенантрена при 240 °C на капиллярной набивной колонне с ГТС.

циклических углеводородов [8]. Для повышения эффективности разделения были использованы капиллярные набивные колонки с ГТС, подобные примененной авторами работы [9] для полного разделения десяти изомеров *n*-дибутилбензола. Методы упаковки в капиллярах диаметром менее 1 мм зерен ГТС малого размера (менее 200 мкм) [8—10] позволили достичь высокой эффективности работы колонки. (Получение капиллярных колонок с адсорбирующим слоем ГТС на стенках [11] встретило затруднение, поскольку сажа вследствие малой адгезии к стенкам капилляра осыпалась.)

На рис. 6.1 показано полное разделение на наполненной ГТС капиллярной колонке шести изомеров пергидрофенантрена [8], являющегося фрагментом углеродного остова многих стероидов. Как видно, удерживание структурных изомеров увеличивается по мере уплощения их молекул. Разделение на ГТС стеранов — углеводородов, состоящих из 4-х циклов, в частности изомеров андростана и прегнана, происходит также в порядке уплощения их молекул [12].

Из таких равновесных хроматограмм для малых проб получают независимую от размера пробы количественную термодинамическую характеристику адсорбции — удерживаемый объем для предельно малой (нулевой) пробы, отнесенный к единице площади поверхности ГТС, $V_{A,1}$. Величину $V_{A,1}$ выражают обычно в см$^3$/м$^2$ (индекс $A$ указывает на отнесение удерживаемого объема к единице площади поверхности, а индекс 1 — на предельно малую пробу). При определении удерживаемых объемов из экспериментальных хроматографических данных пользуются исправленным временем удерживания, т. е. разностью



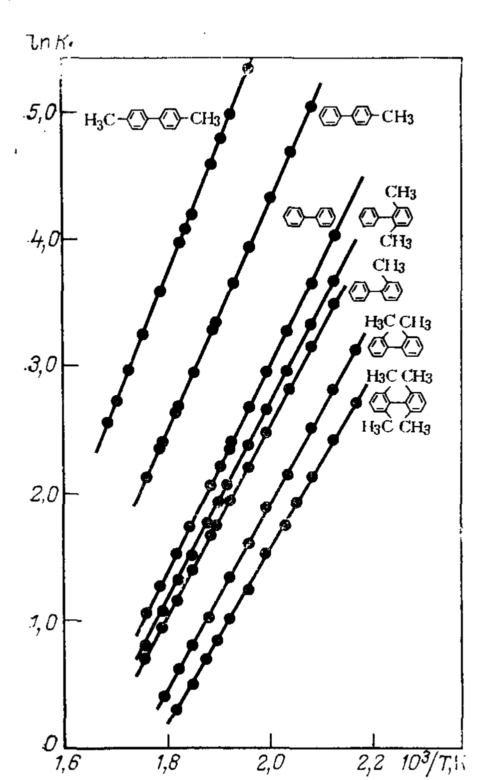
времен удерживания адсорбата и практически неадсорбируемого газа.

Такое определение удерживаемого объема находится в соответствии с определением величины адсорбции по Гиббсу [13]. Адсорбцию по Гиббсу, отнесенную к единице площади $A$ поверхности адсорбента, т. е. к $A = 1$, обозначают через $\Gamma$ и измеряют в моль/м$^2$. В условиях равновесной хроматографии, которые легко реализуются на колонках с непористым неспецифическим адсорбентом ГТС, при небольших перепадах давления удерживаемый объем $V_{A,1}$ представляет собой выраженную через $\Gamma$ константу Генри адсорбционного равновесия [4] (начальный наклон изотермы адсорбции Гиббса):

$$K_1 = \lim_{\Gamma, c \to 0} (\partial\Gamma/\partial c)_T = \lim_{\Gamma, c \to 0} (\Gamma/c)_T = V_{A,1} \tag{1}$$

(Объемная концентрация $c$ измеряется в моль/м$^3$, следовательно, $K_1$ для удобства сравнения с измеренными хроматографическим методом значениями $V_{A,1}$ мы будем выражать в дальнейшем в см$^3$/м$^2$.) Определенная таким образом константа Генри $K_1$ представляет собой основную термодинамическую характеристику межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбент, которую мы будем рассматривать в дальнейшем.

Влияние геометрии молекул на их адсорбцию на ГТС при нулевом заполнении поверхности ярко проявляется не только для квазижестких молекул, но и для молекул, имеющих внутреннее вращение. Как видно из рис. 6.2, в ряду метилзамещенных бифенила [14] константа Генри увеличивается при *пара*-положении метильных групп по отношению к связи между кольцами, т. е. для 4-метилбифенила, и в еще большей степени для 4,4′-диметилбифенила. При *орто*-положении метильных групп, т. е. для 2-метилбифенила, 2,6-диметилбифенила, 2,2′-диметилбифенила, и особенно для 2,2′,6,6′-тетраметилбифенила, константа Генри, несмотря на рост молекулярной массы, сильно уменьшается. Очевидно, это вызвано тем, что метильные группы в *орто*-положениях вызывают увеличение угла поворота бензольных колец друг относительно друга вследствие сильного отталкивания, возникающего между метильной группой в этом положении у одного кольца и атомом водорода или метильной группой в том же положении у второго кольца. У 2,2′,6,6′-тетраметилдифенила, несмотря на наибольшую в рассматриваемом ряду производных бифенила молекулярную массу, величины $K_1$ оказываются наименьшими. В этом случае внутримолекулярное отталкивание двух групп $CH_3$ в соседних положениях 2 и 2′ и еще двух групп $CH_3$ в соседних положениях 6 и 6′ у разных колец приводит к почти перпендикулярному расположению бензольных колец в молекуле и резко ослабляет межмолекулярное взаимодействие этой молекулы с ГТС. В разделе 6.6.2 мы рассмотрим количественные расчеты потенциальных барьеров



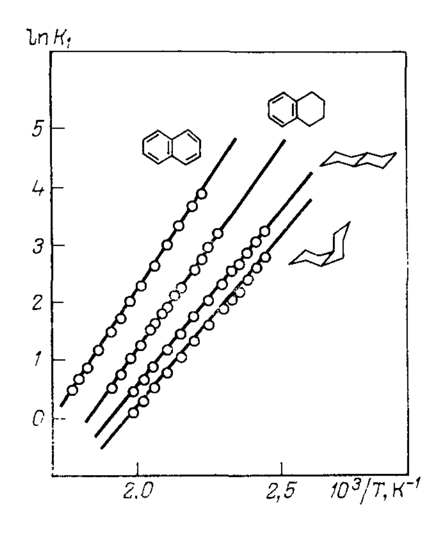




*Рис. 6.3.* Зависимости констант Генри для адсорбции на ГТС нафталина, тетралина и изомеров декалина от обратной температуры. Линии вычислены по [15] (см. разд. 6.5 и 6.6); точки — экспериментальные газохроматографические данные [15].

*Рис. 6.2.* Зависимости констант Генри для адсорбции на ГТС бифенила и ряда его метильных производных от обратной температуры [14].

внутреннего вращения для некоторых из этих молекул хроматоскопическим методом.

Аналогичным образом расположение заместителей влияет на адсорбцию на ГТС изомерных терфенилов [14]. Углы поворота между бензольными ядрами в этих молекулах увеличиваются в ряду *пара-*, *мета-* и *орто-*изомеров, что уменьшает их удерживание на ГТС (значения $K_1$ при 340 °С составляют соответственно 78, 37,6 и 5,0 см$^3$/м$^2$). Молекулы трифенилметана, несмотря на большую молекулярную массу, удерживаются на ГТС еще слабее ($K_1$=2,9 см$^3$/м$^2$), так как центральный атом углерода заставляет фенильные группы расположиться по углам тетраэдра, что сильно увеличивает расстояние звеньев этих молекул от плоской поверхности ГТС.

Влияние геометрии молекул на константу Генри для адсорбции на ГТС углеводородов с конденсированными ядрами — нафталина и продуктов его гидрирования, показано на рис. 6.3 [15]. Наиболее сильно удерживаются на ГТС плоские молекулы самого нафталина, а неплоские молекулы его гидрированных производных, несмотря на бо́льшую молекулярную массу, удерживаются на ГТС слабее. Из этих производных более сильно удерживаются полуплоские молекулы тетралина и менее сильно полностью гидрированные молекулы декалина (*транс*-декалин, и особенно *цис*-декалин). Здесь мы снова видим, что отклонение структуры молекулы от плоской, несмотря на значительное увеличение числа содержащихся в ней атомов водорода (в отличие от имеющегося в плоских молекулах), приводит к ослаблению удерживания на ГТС.



Подобно этому изменяется удерживание на ГТС индена и продуктов его гидрирования [16].

## 6.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХРОМАТОСКОПИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Из предыдущего раздела видно, насколько высока чувствительность константы Генри (удерживаемого объема $V_{A,1}$) для адсорбции из газовой фазы на однородной поверхности к изменениям структуры молекулы адсорбата. Зная структуру молекул адсорбата и структуру адсорбента, мы можем решить прямую молекулярно-статистическую задачу — рассчитать термодинамические характеристики удерживания для малой (нулевой) дозы адсорбата, т. е. константу Генри для его равновесия с адсорбентом, и предсказать последовательность выхода разных компонентов из хроматографической колонки с адсорбентом. Мы увидим ниже, что такую прямую задачу можно решить для адсорбции множества сложных молекул как на ГТС, так и на других адсорбентах, структура которых известна.

Используя высокую чувствительность адсорбционной хроматографии к структуре молекулы адсорбата, мы можем поставить перед собой и обратную задачу, а именно задачу изучения структуры молекулы на основании экспериментальных определений константы Генри и других термодинамических характеристик адсорбции при нулевом заполнении поверхности на том же адсорбенте известной структуры. Мы увидим ниже (см. разд. 6.5), что таким путем можно определить многие важные параметры структуры молекул, такие, как двугранные углы, положения отдельных атомов и параметры потенциальной функции внутреннего вращения молекул. Используя полярные адсорбенты, можно определять также дипольные и квадрупольные моменты молекул. Этот метод нахождения структурных параметров молекул адсорбата назван хроматоскопией [17], абсорбционным [18] или хроматоструктурным [19] методом.

Обратная молекулярно-статистическая задача — переход от макроскопического (термодинамического) к микроскопическому (молекулярному) уровню сложнее прямой задачи прежде всего потому, что возникает вопрос об однозначности ее решения. Иными словами, возникает вопрос о том, является ли получаемый при решении обратной задачи набор структурных па-

раметров молекулы единственно правильным, или тем же экспериментальным термодинамическим данным (в нашем случае измеряемым хроматографическими или адсорбционными методами) может удовлетворять и другой набор значений этих параметров. Здесь нужно последовательное улучшение модели молекулы (оптимизация решения), а это требует существенного повышения точности исходных экспериментальных данных. Поэтому развитие хроматоскопического метода требует усовершенствования хроматографической аппаратуры, специально предназначенной для физико-химических измерений [5, 20, 21].

### 6.3. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ

Молекулярно-статистическая теория адсорбции при нулевом и конечных (небольших) заполнениях поверхности была развита в ряде хорошо известных работ (литературу см. в обзорах [4, 22]). Однако полученные в этих работах молекулярно-статистические выражения для термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) применялись лишь для нахождения этих характеристик путем обработки экспериментальных данных. Расчеты ТХА из свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности, проводили лишь для простейших молекул адсорбатов, главным образом, одноатомных. Необходимые для расчетов ТХА значения потенциальной энергии адсорбции находили долгое время также только для простейших систем благородные газы — графит [23] или неполярные и полярные молекулы — ионный кристалл [4, 24]. В последующих работах были рассчитаны потенциальные энергии адсорбции более сложных молекул углеводородов на графите [4] и более простых молекул в цеолитах (обзор [25, 26]). В дальнейшем развитии количественных молекулярно-статистических расчетов ТХА сложных молекул большую роль сыграли следующие два достижения: 1) получение сравнительно простых молекулярно-статистических выражений для адсорбции сложных молекул на упрощенных моделях адсорбентов (см. [27] и обзоры [26, 28, 29]) и 2) применение атом-атомного приближения к расчету потенциальной энергии адсорбции сложных молекул на таких адсорбентах [4]. В этом разделе мы рассмотрим молекулярно-статистическое выражение для константы Генри адсорбционного равновесия.

Из уравнения (1) следует, что для нахождения константы Генри надо найти предельную величину отношения $\Gamma/c$. При $\Gamma\longrightarrow 0$ и $c\longrightarrow 0$ для этого надо знать функции распределения (статистические суммы по состояниям) только для изолированных (не взаимодействующих друг с другом) молекул адсорбата в адсорбированном состоянии, $Q_1$, и в состоянии идеального объемного газа, $Q^{газ}_1$. Таким образом, следует учесть межмолекулярные взаимодействия молекул адсорбата только с адсорбентом, а межмолекулярным взаимодействием этих молекул друг с другом можно пренебречь. Тогда константа Генри будет равна [4]:

$$K_1 = \lim_{\Gamma, c \to 0} \left(\frac{\Gamma}{c}\right) = \frac{(Q_1 - Q_1^{газ})/A}{Q_1^{газ}/V} = \frac{V}{A}\,\frac{Q_1 - Q_1^{газ}}{Q_1^{газ}} = \frac{V}{A}\left(\frac{Q_1}{Q_1^{газ}} - 1\right) \quad (2)$$

где $A$ — площадь поверхности адсорбента; $V$ — объем газа.

Различие $Q_1$ и $Q^{газ}_1$ в случае адсорбции любых квазижестких молекул в классическом приближении (справедливом, в частности, при достаточно высоких температурах газохроматографических опытов) связано лишь с тем, что в $Q_1$ входит множитель, зависящий от потенциальной энергии $\Phi$ межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент.

Общее молекулярно-статистическое выражение для константы Генри при адсорбции объемной квазижесткой молекулы имеет вид [4]

$$K_1 = \frac{1}{8\pi^2 A}\int\ldots\int\left\{\exp\left[-\frac{\Phi(\theta, \psi, \varphi, x, y, z)}{kT}\right] - 1\right\}\times \sin\theta\, d\theta\, d\psi\, d\varphi\, dx\, dy\, dz \quad (3)$$

где $x$, $y$ и $z$ — декартовы координаты центра масс молекулы; $\theta$, $\psi$ и $\varphi$ — эйлеровы углы, определяющие ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента.

Вычитание единицы из выражения $\exp(-\Phi/kT)$ следует из определения адсорбции по Гиббсу как избытка адсорбата в системе с $\Phi\neq 0$ по сравнению с системой сравнения, в которой $\Phi=0$.

При использовании ГТС, хорошо моделирующей базисную грань графита, поверхностная концентрация атомов углерода в базисных плоскостях велика, так что при достаточно высоких температурах, какими являются температуры газохроматографических опытов, можно пренебречь энергетическими барьерами для перемещения молекулы вдоль поверхности (в плоскости $x$, $y$) и соответственно для ее вращения вокруг оси $z$ (при изменении угла $\varphi$). Тогда поверхность ГТС моделируется математически однородной плоскостью и интегрирование по $x$ и $y$ дает площадь этой плоскости $A$, а интегрирование по $\varphi$ дает $2\pi$. В результате уравнение (3) сводится к более простому

$$K_1 = \frac{1}{4\pi}\iiint\left\{\exp\left[\frac{-\Phi(z, \theta, \psi)}{kT}\right] - 1\right\}\sin\theta\, d\theta\, d\psi\, dz \quad (4)$$

Было проверено также приближение гармонического колебания квазижесткой молекулы по оси $z$. В этом случае для адсорбции трехмерной квазижесткой молекулы на математически однородной поверхности, моделирующей поверхность ГТС, мож-

но воспользоваться [4, 19, 29] следующим уравнением:

$$K_1 = \frac{1}{4\pi} \iint (2\pi kT/\Phi_z'')^{1/2} \exp(-\Phi_0/kT) \sin\theta d\theta d\psi \quad (5)$$

где $\Phi_0$ и $\Phi_z''$ представляют соответственно значения потенциальной функции $\Phi$ и ее второй производной по расстоянию центра масс молекулы от поверхности адсорбента на равновесном расстоянии $z_0$ при фиксированных значениях углов $\theta$ и $\psi$ (т. е. для каждой ориентации молекулы относительно поверхности).

Если молекула имеет внутреннее вращение, то это должно быть учтено в статистических суммах $Q_1$ и $Q_1^{газ}$, определяющих константу Генри. Подробно этот вопрос рассмотрен в [27, 28] (см. также обзор [4]). В этом случае, когда молекулу можно представить в виде квазижесткого остова, к которому прикреплен симметричный волчок, выражение для константы Генри упрощается [4, 18, 19] до следующего:

$$K_1 = \frac{\int \exp[-W(\alpha)/kT] K_1(\alpha) d\alpha}{\int \exp[-W(\alpha)/kT] d\alpha} \quad (6)$$

где $W(\alpha)$ — потенциальная функция заторможенного внутреннего вращения изолированной молекулы; $\alpha$ — соответствующий угол поворота; $K_1(\alpha)$ — значение константы Генри для квазижесткой модели молекулы с углом поворота $\alpha$.

Таким образом, $K_1$ в уравнении (6) представляет собой статистическое среднее значение $K_1(\alpha)$.

Потенциал внутреннего вращения, изменяясь с изменением угла $\alpha$, происходит максимумы и минимумы, которые разделены потенциальными барьерами внутреннего вращения $W_{0i}$. Если эти барьеры очень велики, $W_{0i} \gg kT$, то конформации, соответствующие минимумам $W$ по обе стороны от $W_{0i}$, по существу представляют разные молекулы — поворотные изомеры. Из находящейся в равновесии смеси поворотных изомеров молекулы каждого изомера $i$ будут адсорбироваться по-разному в соответствии с энергиями их межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом $\Phi_i$ и концентрацией (мольной долей $x_i$) поворотного изомера $i$ в смеси таких изомеров в газовой фазе. Измеряемая на опыте константа Генри для адсорбции смеси поворотных изомеров составляет [4, 30]:

$$K_1 = \sum_{i=1}^{i} x_i^{газ} K_{i1} \quad (7)$$

где $K_{i,1}$ — константа Генри для адсорбции $i$-го изомера.

Это выражение было использовано для расчета констант Генри для адсорбции на ГТС *н*-бутана, имеющего 3 поворотных изомера (один *транс*- и два *гош*-), *н*-пентана и *н*-гексана, представляющих при обычных условиях еще более сложные смеси поворотных изомеров [4, 30].



## 6.4. АТОМ-АТОМНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДСОРБАТ — АДСОРБЕНТ

Чисто теоретический количественный расчет потенциальной функции $\Phi$ межмолекулярного взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбентом представляет собой сложную квантово-механическую задачу. Поэтому для решения практических задач вводят упрощающие допущения. Для неспецифической адсорбции на ГТС используется допущение о том, что $\Phi$ можно представить в виде суммы потенциалов межмолекулярного взаимодействия атомов, образующих молекулу и адсорбент (атом-атомное приближение):

$$\Phi = \sum_{A(M)} \sum_{A(A)} \varphi_{A(M)\cdots A(A)} \quad (8)$$

где $\varphi_{A(M)\ldots A(A)}$ — атом-атомные потенциалы межмолекулярного взаимодействия атомов молекулы A(M) с атомами адсорбента A(A).

О справедливости допущения говорит аддитивность многих свойств различных молекулярных систем, связанных с межмолекулярным взаимодействием, в том числе и адсорбционных [4].

Далее предстоит выбрать модель атом-атомного потенциала межмолекулярного взаимодействия, т. е. выбрать его форму и параметры. Что касается формы $\varphi$, т. е. вида зависимости $\varphi$ от расстояния $r_{A(M)\ldots A(A)}$, то общим здесь должно быть уменьшение $\varphi$ при уменьшении $r$ до значения $r_0$, соответствующего минимуму $\varphi$ (рост межмолекулярного притяжения), и рост $\varphi$ при дальнейшем уменьшении расстояния $r$ за счет преимущественного отталкивания.

Результаты молекулярно-статистических расчетов константы Генри для адсорбционного равновесия при неспецифической адсорбции мало зависят от конкретной формы такой потенциальной функции при соответствующем выборе ее параметров [31, 32]. В таких расчетах $K_1$ при адсорбции на ГТС углеводородов для $\varphi$ была выбрана форма «6, 8—exp», соответствующая модели потенциала межмолекулярного взаимодействия Бакингема — Корнера (см. [4]):

$$\varphi = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B\exp(-qr) = -C_1 r^{-6}[1 + (C_2/C_1) r^{-2}] + B\exp(-qr) \quad (9)$$

где $C_1$ и $C_2$ — константы диполь-дипольного и диполь-квадрупольного дисперсионного притяжения; $B$ и $q$ — константы отталкивания.

При равновесном расстоянии $r_0$ $\varphi$ проходит минимум:

$$(\partial\varphi/\partial r)_{r=r_0} = 0 \quad (10)$$

Значения каждого члена в уравнении (9) и другие формы потенциальной функции описаны в обзоре по межмолекулярным взаимодействиям при адсорбции [4, с. 258, 284].

Выбор параметров атом-атомных потенциальных функций φ проводят в две стадии. На первой стадии используют приближенные квантово-механические формулы и комбинационные формулы, по которым определяются приближенные значения этих параметров из свойств соответствующих атомов адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности. Так, константу $C_1$ удобно вычислять по формуле Кирквуда—Мюллера [4, с. 263]:

$$C_1^* = -6mc^2 \frac{\alpha_a^* \alpha_в^*}{(\alpha_a^*/\chi_a^*) + (\alpha_в^*/\chi_в^*)} \qquad (11)$$

где $\alpha_a^*$, $\alpha_в^*$ и $\chi_a^*$, $\chi_в^*$ — соответственно поляризуемости и диамагнитные восприимчивости атомов а в молекуле адсорбата и атомов в в адсорбенте ($m$ — масса электрона; $c$ — скорость света); звездочки указывают на то, что соответствующие величины относятся к адсорбату и адсорбенту, взятым в отдельности, т. е. без учета адсорбции.

Константу $C^*_2$ вычисляют по аналогичной формуле [4, 33]. Константу отталкивания $q$ находят обычно по комбинационной формуле

$$q^* = {}^1/_2 (q_{aa}^* + q_{вв}^*) \qquad (12)$$

где $q^*_{aa}$ и $q^*_{вв}$ — соответствующие константы для атомов а в молекуле адсорбата и атомов в в адсорбенте, т. е. $q^*$, как и константы $C_1$ и $C_2$, находятся из свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности.

Наконец, предэкспоненциальную константу $B^*$ можно выразить через константы $C^*_1$, $C^*_2$ и $q^*$, используя уравнение (10) для минимума потенциальной функции φ. Тогда получаем:

$$B^* = \frac{6C_1^* \exp(q^* r_0^*)}{q^* (r_0^*)^7} \left[ (1 + {}^4/_3) \frac{C_2^*}{C_1^* (r_0^*)^2} \right] \qquad (13)$$

Равновесное расстояние $r^*_0$ обычно находят в виде суммы радиусов $r^*_a$ и $r^*_в$ взаимодействующих атомов а и в (Значения $r^*_a$ и $r^*_в$ определяют из свойств соответствующих молекулярных кристаллов.) Подставляя в (9) выражение (11) для $C^*_1$ и ему аналогичное для $C^*_2$ [4], а также выражения (12) для $q^*$ и (13) для $B^*$, можно получить приближенное теоретическое выражение для атом-атомного потенциала, которое обозначим через φ*.

Поскольку на этой первой стадии использовались приближенные квантово-механические и комбинационные формулы, содержащие свойства адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности, мы получим лишь приближенные значения φ*. Но их можно уточнить на второй стадии расчета — при сравнении значений рассчитанных теоретически $K^*_1$ и измеренных $K_1$ для адсорбции (хроматографии) отобранных для этого реперных молекул данного класса адсорбатов.

На стадии уточнения определенных на первой стадии параметров атом-атомной потенциальной функции прежде всего необходимо в соответствии с молекулярно-статистическими выражениями (5) и (6) для $K_1$ перейти от атом-атомных потенциалов φ* к общей потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент Φ*, т. е. произвести суммирование атом-атомных потенциалов φ* по уравнению (8). Поскольку такое суммирование надо произвести по всем атомам адсорбента, способ суммирования и его результат зависят от структуры адсорбента. Подробно этот вопрос для разных структур непористых адсорбентов рассмотрен в обзорах [4, 31]. Мы ограничимся указанием на то, что в случае атомной слоистой структуры графита, содержащей лишь один вид атомов, можно воспользоваться приближением [34], согласно которому суммирование по отдельным атомам можно заменить интегрированием внутри плоскостей и суммированием по плоскостям.



## 6.5. РАСЧЕТ КОНСТАНТ ГЕНРИ ДЛЯ АДСОРБЦИИ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ (ГТС) МОЛЕКУЛ ИЗВЕСТНОЙ СТРУКТУРЫ

### 6.5.1. НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В настоящем обзоре мы ограничимся системами углеводороды — ГТС, поэтому обратим внимание прежде всего на то, что для описания адсорбции на ГТС всех алканов и ненапряженных (или слабо напряженных) цикланов достаточно двух атом-атомных потенциальных функций:

$$\varphi_{H \cdots C(ГТС)} \qquad (14)$$

$$\varphi_{C(sp^3) \cdots C(ГТС)} \qquad (15)$$

(здесь мы пренебрегаем влиянием на φ окружения рассматриваемого атома углеводорода в алкане или циклане, которое не может быть большим для этих углеводородов).

Таким образом, теперь перед нами стоят следующие две задачи. Во-первых, из сравнения величин $K^*_1$ и $K_1$ для немногих (одного-двух) представителей данного класса углеводородов найти исправленные (теперь уже полуэмпирические) значения параметров потенциалов (14) и (15), удовлетворяющих опытным значениям $K_1$. Во-вторых, убедиться в том, что найденные с помощью выбранных нами реперных молекул (или молекулы) φ можно перенести на адсорбцию на ГТС любых других углеводородов данного класса. Отсюда видно, что основанные на таком подходе расчеты становятся полуэмпирическими, но зато они оказываются достаточно точными для того, чтобы установить, как мы увидим, влияние валентного состояния атомов в молекулах на межмолекулярное взаимодействие и рассчитать термодинамические характеристики адсорбции на ГТС сложных молекул, содержащих атомы в разных валентных состояниях. Кроме того, уточненные таким полуэмпирическим методом атом-атомные потенциалы межмолекулярного взаимодействия позволяют решать обратную молекулярно-статистическую задачу —

находить структурные параметры молекул на основе экспериментального определения констант Генри для адсорбции на ГТС. Разработкой теоретической части этих проблем занимался в основном Д. П. Пошкус (см. обзор [4] и [15, 18, 19, 27—33, 35—36]) и затем Р. С. Петрова (см. разд. 6.6); экспериментальные определения констант Генри были проведены в основном Е. В. Калашниковой и К. Д. Щербаковой (см. таблицу в приложении к [4] и [14—16]). Молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции для некоторых молекул в других приближениях и экспериментальные определения констант Генри для адсорбции на ГТС были проведены также Видаль-Мадьяр, Гьошоном и Гоннор [37—39].

Рассмотрим адсорбцию на ГТС этана и пропана, для которых величины $K_1$ определены довольно надежно. Эти молекулы обладают внутренним вращением вокруг связей С—С, однако оно настолько заторможено, что конформация этих молекул при адсорбции не может сильно измениться. Поэтому в хорошем приближении молекулы этана и пропана оказалось возможным считать квазижесткими в конформациях, соответствующих положениям минимумов потенциальных энергий этих молекул в газе [4, с. 315].

Для адсорбции на ГТС выбранных нами реперных молекул этана и пропана значения $K^*_1$ превышают значения $K_1$, что согласуется с тем, что формула (11) дает несколько завышенные значения константы $C^*_1$. Если принять, что $r^*_0$, константа отталкивания $q^*$ и отношение констант дисперсионного притяжения $C^*_2/C^*_1$ постоянны, то из выражения (13) следует, что константа отталкивания $B^*$ пропорциональна константе дисперсионного притяжения $C^*_1$. Поэтому достаточно ввести в обе эти константы один и тот же поправочный множитель β, чтобы параметры атом-атомных потенциалов (14) и (15) давали правильные значения $K_1$:

$$\beta = C_1/C_1^* = B_1/B_1^* = \varphi_{\text{C}(sp^3)\cdots\text{C(графит)}}/\varphi^*_{\text{C}(sp^3)\cdots\text{C(ГТС)}} = \varphi_{\text{H}\cdots\text{C(графит)}}/\varphi^*_{\text{H}\cdots\text{C(ГТС)}} \quad (16)$$

Значения поправочного множителя для этана и пропана одинаковы и составляют 0,87.

Определенные таким образом уточненные потенциалы (14) и (15) имеют следующий вид:

$$\varphi_{\text{H}\cdots\text{C(ГТС)}} = -0,498\cdot 10^{-3} r^{-6} - 0,950\cdot 10^{-5} r^{-8} + 3,60\cdot 10^{4} \exp(-35,7r) \quad (14а)$$

$$\varphi_{\text{C}(sp^3)\cdots\text{C(ГТС)}} = -1,386\cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,148\cdot 10^{-5} r^{-8} + 1,89\cdot 10^{5} \exp(-35,7r) \quad (15а)$$

где расстояние $r$ между указанными атомами молекулы и ГТС выражено в нм, что дает φ в кДж/моль.

Проверим теперь возможность использования полученных атом-атомных потенциалов для расчета $K_1$ любых других углеводородов, в которых атомы углерода находятся в электронной конфигурации $sp^3$. Сделаем это на примере квазижестких молекул, не имеющих внутренних вращений и ненапряженных, на-



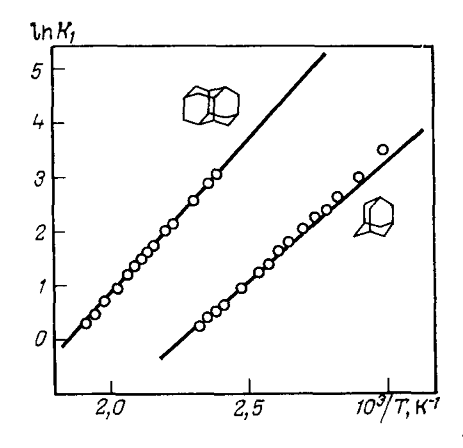



*Рис. 6.4.* Вычисленные (линии) и измеренные (точки) значения констант Генри для адсорбции на ГТС при разных температурах адамантана и диамантана.

пример, молекул адамантана и диамантана. На рис. 6.4 вычисленные по уравнению (5) с помощью потенциалов (14а) и (15а) кривые сопоставлены с экспериментальными данными [15]. Как видно, для обоих этих углеводородов расчеты находятся в согласии с экспериментом, следовательно, найденные по адсорбции на ГТС простых реперных молекул алканов атом-атомные потенциалы можно переносить на адсорбцию на ГТС других насыщенных углеводородов. (В дальнейшем мы только упомянем результаты, вошедшие в [4], а на новых, не вошедших туда, остановимся более подробно.)

Действительно, с использованием этих потенциалов в хорошем согласии с опытом по уравнению (7) были рассчитаны среднестатистические значения $K_1$ для адсорбции на ГТС *н*-алканов, образующих поворотные изомеры, *н*-бутана, *н*-пентана и *н*-гексана [4, 30, 40, 41]. Что касается самих поворотных изомеров, то при более низких температурах на плоской поверхности ГТС преимущественно адсорбируются *транс*-изомеры, а по мере роста температуры состав адсорбированной смеси поворотных изомеров приближается к таковому в газовой фазе. В хорошем согласии с опытом были рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции на ГТС при нулевом заполнении поверхности молекулами изомерных алканов — изобутана, изопентана и неопентана [4, 30, 41]. Рассчитанные значения $K_1$ для ненапряженных или слабо напряженных цикланов — циклогексана (в конформации кресла с тетраэдрическими углами) и для циклопентана (в конформации конверта) также совпали с измеренными газохроматографическим методом на колонке с ГТС [4, 30].

Для метилпроизводных циклогексана при заторможенном положении метильных групп (т. е. для квазижестких моделей молекул этих углеводородов) вычисленные значения $K_1$ также близки к измеренным [42]. Из рис. 6.5 видно, что экваториальное расположение метильных групп, соответствующее более плоской структуре молекул метилзамещенных цикланов, приводит к росту удерживания на плоской поверхности ГТС.

Рассмотрим теперь адсорбцию на ГТС *цис*- и *транс*-декалинов. Структура этих молекул известна, поэтому мы можем рассчитать константы Генри и сравнить их с измеренными га-

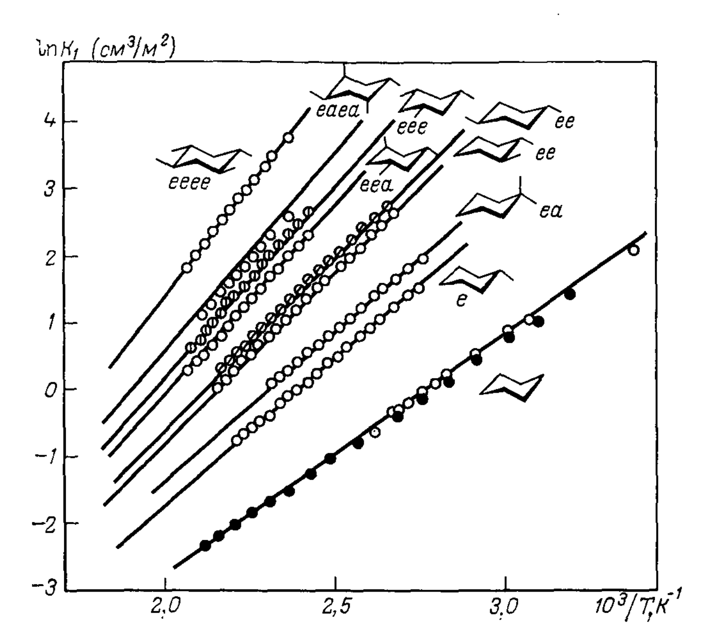



*Рис. 6.5.* Вычисленные (линии) и измеренные (точки) значения констант Генри для адсорбции на ГТС при разных температурах различных метилзамещенных циклогексана (черные кружки — данные К. Видаль-Мадьяр).

зохроматографическим методом. Из рис. 6.3 видно, что и в этом случае мы получаем хорошее согласие расчета с экспериментом [15], что подтверждает правильность и возможность перенесения найденных атом-атомных потенциальных функций (14а) и (15а).

Таким образом, для всех изученных слабо напряженных цикланов расчетные данные соответствуют экспериментальным. Однако для сильно напряженных молекул циклопропана экспериментальные значения $K_1$ превышают рассчитанные с использованием потенциала (15а) на 6—7% [4, 30]. Причины этого мы рассмотрим ниже, в разд. 6.5.2 и 6.7.

### 6.5.2. АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

При теоретическом исследовании адсорбции содержащих $\pi$-связи углеводородов возникает два вопроса. Во-первых, в какой степени атом-атомный потенциал $\varphi_{C(sp^2)\ldots C(ГТС)}$ отличается от уже найденного выше потенциала $\varphi_{C(sp^3)\ldots C(ГТС)}$ (15а), т. е. насколько чувствительна адсорбция на ГТС к изменению электронной конфигурации атома углерода при появлении $\pi$-связи. Во-вторых, в какой степени сопряжение связей в молекулах ненасыщенных и ароматических углеводородов сказывается на их межмолекулярном взаимодействии с ГТС. Следует отметить, что эти вопросы трудно решить с помощью метода атом-атомных потенциалов для углеводородов в кристаллическом состоянии [43—45]. В последнем случае надо принять во внимание не два (как при адсорбции на ГТС), а три атом-атомных потенциала, причем большую роль здесь играют потенциалы $\varphi_{H\ldots H}$ и $\varphi_{C\ldots H}$, так что определить параметры всех трех потенциалов, включая потенциал C...C, с точностью, необходимой для установления влияния на потенциал C...C электронной конфигурации атомов C, затруднительно. При адсорбции же на ГТС переход от электронной конфигурации атома углерода $sp^3$ к $sp^2$ и далее к $sp^1$, соответствующим двойной и тройной связям, выявляется вполне четко.

Следуя тому же полуэмпирическому методу, что и при уточнении параметров потенциальной функции $\varphi_{C(sp^3)\ldots C(ГТС)}$, в качестве опорной была выбрана молекула этилена. При сравнении рассчитанных с помощью потенциалов (14а) и (15а) значений констант Генри с полученными экспериментально для адсорбции этилена на ГТС был найден потенциал $\varphi_{C(sp^2)\ldots C(ГТС)}$ [4, 30]. Зная этот потенциал и потенциалы (14а) и (15а), можно подойти к решению второго из поставленных выше вопросов — о влиянии на атом-атомный потенциал межмолекулярного взаимодействия с ГТС сопряжения $\pi$-связей в молекулах алкадиенов или алкатриенов и в молекулах ароматических углеводородов. Оказалось, что вычисленные $K_1$ во всех исследованных случаях совпадали с опытными в пределах точности экспериментальных данных.

Таким образом, адсорбцию на ГТС как алкенов, так и бензола, можно описать потенциалом (параметр $q = -35{,}7$ в экспонентах принимался одинаковым):

$$\varphi_{C(sp^2)\cdots C(ГТС)} = \varphi_{C(аром)\cdots C(ГТС)} = \\ = -1{,}48\cdot 10^{-3} r^{-3} - 2{,}30\cdot 10^{-5} r^{-8} + 2{,}03\cdot 10^{5} \exp(-35{,}7 r) \qquad (17)$$

Параметр $C_1$ этого потенциала на 7% больше, чем у потенциала (15а) [4, 30]. Потенциалом (17) можно описать адсорбцию на ГТС циклопентана — молекулы, имеющей вследствие сильного напряжения ненасыщенный характер. Для выявления возможного влияния сопряжения $\pi$-связей на адсорбцию на ГТС нужны значительно более точные измерения констант Генри, однако из полученных данных следует, что это влияние очень невелико.

Для алкинов константа $C_1$ потенциала $\varphi_{C(sp^1)\ldots C(ГТС)}$ оказалась на 20% больше, чем у потенциала (15а) [4, 30]. Для адсорбции на ГТС ароматического углеводорода с двумя конденсированными ядрами — нафталина — расчет $K_1$ с использованием атом-атомных потенциалов (14а) и (17) дал хорошее согласие с газохроматографическими измерениями (см. рис. 6.3). Близкими к опытным данным получились значения $K_1$ для антрацена и фенантрена, хотя расчет с одними и теми же потенциалами (17) не приводит к заметному различию $K_1$ для этих молекул, если считать молекулу фенантрена, как и молекулу антрацена, плоской; в то же время экспериментальное

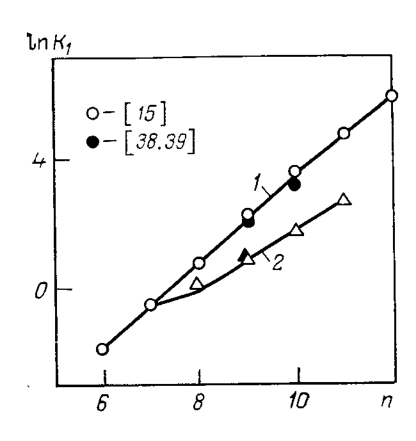



*Рис. 6.6.* Вычисленные (линии) и измеренные (точки) значения констант Генри для адсорбции на ГТС при разных температурах бензола и его метилзамещенных (*1*) и моно-*н*-алкилбензолов (*2*) (*n* — число атомов углерода в молекуле).

значение $K_1$ для антрацена несколько выше, чем для фенантрена. По-видимому, просто переносить потенциал (17) на все конденсированные ароматические углеводороды нельзя, а нужно дополнительно учитывать влияние различия в электронной структуре этих молекул. Кроме того, причиной уменьшения $K_1$ для фенантрена по сравнению со значением для антрацена может быть отклонение ближайших друг к другу атомов водорода от плоскости бензольных колец в молекуле фенантрена. Этот важный вопрос подлежит дальнейшему изучению.

Рассмотрим теперь адсорбцию на ГТС ароматических углеводородов, в которых есть атомы С как $sp^2$, так и $sp^3$.

На рис. 6.6 приведены зависимости ln $K_1$ для адсорбции на ГТС моно-*н*-алкилбензолов и изомерных им полиметилбензолов от толуола до пентаметилбензола [36] (на рисунке указаны только те изомеры, в которых метильные группы расположены рядом, однако столь же хорошие результаты получены для всех изомерных полиметилбензолов). Рассчитанные значения $K_1$ для полиметилбензолов (кривая *1*) и моноалкилбензолов (*2*) совпадают с экспериментальными. Основной причиной различия в термодинамических характеристиках адсорбции структурных изомеров полиметил- и моноалкилбензолов на ГТС является различие в их геометрической структуре. Плоские молекулы полиметилбензолов могут выгоднее расположиться на плоской поверхности ГТС, чем молекулы моноалкилбензолов. В последнем случае внутреннее вращение и образование поворотных изомеров в алкильной цепи приводит к тому, что расстояние между атомами молекулы и базисной гранью графита увеличивается и энергия Ф межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент становится меньше, чем для изомерных плоских молекул полиметилбензолов.

## 6.6. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ХРОМАТОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ДЛЯ АДСОРБЦИИ НА ГТС

### 6.6.1. КВАЗИЖЕСТКИЕ МОЛЕКУЛЫ

При хроматоскопическом определении параметров структуры молекул из измеренных величин $K_1$, как уже упоминалось в разд. 6.2, возникает вопрос о том, является ли определенный выше набор параметров структуры молекулы единственным, удовлетворяющим экспериментальным значениям $K_1$, или возможны еще и другие. Таким образом, в хроматоскопическом методе изучения молекул, как и во всяком другом методе, есть свои специфические трудности. Этот метод следует использовать в комплексе с другими экспериментальными и теоретическими методами исследования структуры молекул, особенно достаточно сложных.

Первым примером применения метода хроматоскопии в наших исследованиях было изучение молекулы гексаметилбензола. Решая прямую задачу, т. е. вычисляя константы Генри для молекулы полиметилбензолов (см. рис. 6.6), мы заметили [36], что при допущении плоского расположения связей между атомами углерода бензольного кольца и атомами углерода метильных групп для предельно метилированного производного — гексаметилбензола — получаются завышенные значения $K_1$ на ГТС. Причиной такого расхождения могло быть очередное (через один) отклонение метильных групп в разные стороны от плоскости бензольного кольца на некоторый угол β.

Чтобы продемонстрировать хроматоскопический метод определения структурных параметров молекул, определим угол β, сравнивая вычисленную зависимость $K_1$ от этого угла с экспериментальным значением $K_1$ [17, 19, 26]. На рис. 6.7 показана зависимость $K_1$ от β, вычисленная для квазижестких моделей молекулы. По мере роста угла β связи между атомами углерода метильных групп и атомами С бензольного кольца отклоняются (через одну) в разные стороны от плоскости этого кольца. В результате этого расстояния между поверхностью ГТС и атомами углерода кольца, а также тремя метильными группами, отклоненными от кольца в противоположную от поверхности ГТС сторону, увеличиваются, поэтому значение Ф, а следовательно, и $K_1$, уменьшаются. Из рис. 6.7 видно, что экспериментальному значению $K_1$ соответствует угол $\beta = 10°$. Это значение согласуется с определенным электронографическим методом [46].

Следующий пример — молекула флуорена (рис. 6.8) [47]. При расчете в этом случае возникают два вопроса: является ли эта молекула плоской [48] и какой атом-атомный потенциал следует приписать атому углерода, находящемуся между двумя бензольными кольцами. Примем молекулу за плоскую, а конфигурацию этого атома углерода будем считать соответствующей $sp^3$. Тогда для него атом-атомный потенциал будет (15а), а для атомов углерода обеих бензольных колец — потенциал (17). Из рис. 6.8 видно, что расчет $K_1$, основанный на такой модели молекулы флуорена, дает хорошее согласие с экспериментом. Таким образом, молекула флуорена действительно близка к плоской, а конфигурация среднего атома углерода близка к $sp^3$.

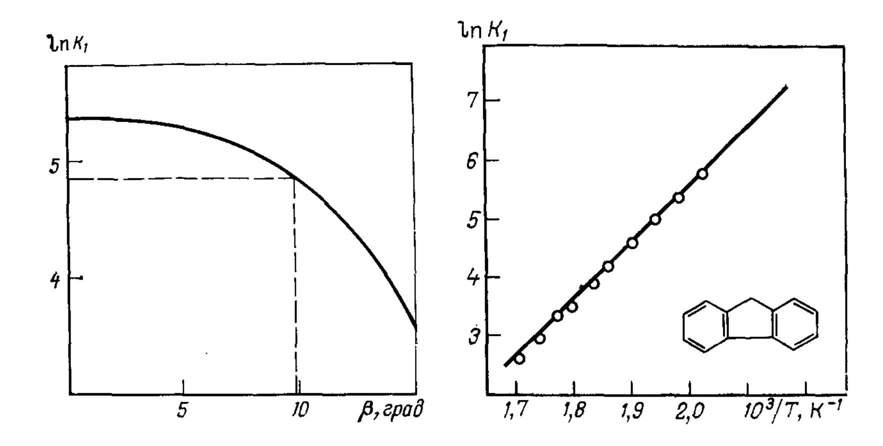



*Рис. 6.7.* Вычисленная зависимость константы Генри для адсорбции гексаметилбензола на ГТС при 500 К от угла β отклонения атомов С метильных групп от плоскости бензольного кольца (горизонтальный пунктир — экспериментальное значение $K_1$).

*Рис. 6.8.* Зависимость $\ln K_1$ от $1/T$ для адсорбции на ГТС флуорена (прямая — расчетная, точки — экспериментальные).

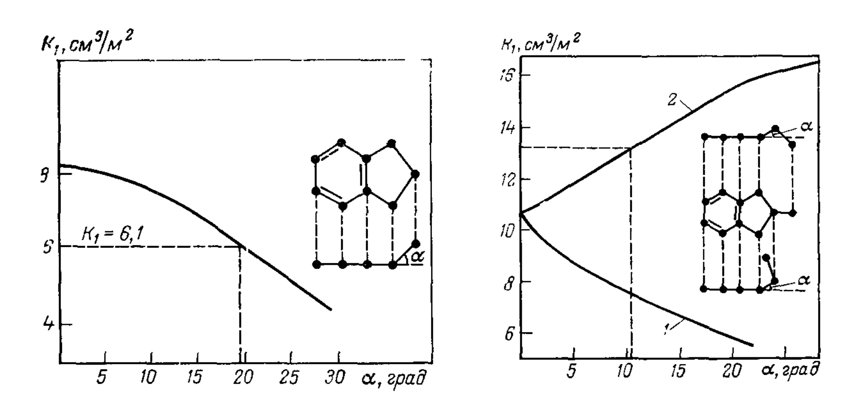



*Рис. 6.9.* Вычисленная зависимость константы Генри для адсорбции индана на ГТС при 450 К от значения двугранного угла α (горизонтальный пунктир — экспериментальное значение $K_1$).

*Рис. 6.10.* Вычисленные зависимости константы Генри для адсорбции 2-метилиндана на ГТС при 450 К от двугранного угла α для аксиального *(1)* и экваториального *(2)* расположения метильной группы. (Горизонтальный пунктир — экспериментальное значение $K_1$.)

Для индена и 2-метилинденов было высказано [47] предположение о том, что все атомы углерода лежат в одной плоскости (электронографически исследованы только молекула индена [49] и радикал инденил [50]; для обоих подтверждена плоская структура). И действительно, экспериментальные значения $K_1$ на ГТС оказались [16] близкими к вычисленным для плоской модели молекул этих инденов.

Перейдем теперь к более сложному случаю неплоских молекул индана и его метилпроизводных — 5-метилиндана, в молекулу которого метильная группа введена в бензольное кольцо с противоположной пятичленному циклу стороны, и 2-метилиндана с метильной группой в вершине пятичленного цикла [51]. В первом случае должна сохраниться конформация индана, во втором случае она может измениться. Хотя электронографических исследований молекулы индана еще не сделано, есть основания предполагать, что пятичленное кольцо в этой молекуле имеет форму конверта, двугранный угол которого близок к таковому в молекуле циклопентена, где, по данным [52], он составляет 23,3°, хотя имеются сведения о том, что пятичленное кольцо в индане — плоское и копланарно бензольному кольцу. Таким образом, хроматоскопическим методом предстояло выяснить, являются ли молекулы индана и его метильных производных неплоскими и каковы в этом случае соответствующие двугранные углы.

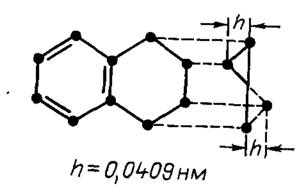
В принятой в [51] модели молекулы индана считалось, что бензольное кольцо остается неискаженным, а пятичленное кольцо сходно с циклопентеновым, причем двойная связь, по которой произведено сочленение этих колец, растянута до длины связи в бензоле с соответствующим изменением углов в пятичленном кольце. Для атом-атомных потенциалов межмолекулярного взаимодействия с ГТС атомов $C_1$, $C_2$, $C_3$ было принято выражение (15а). На рис. 6.9 показана вычисленная зависимость $K_1$ для адсорбции индана на ГТС от величины двугранного угла α. Она подобна представленной на рис. 6.7, поскольку увеличение двугранного угла уменьшает Ф. Экспериментальному значению $K_1$ для индана на ГТС при 450 К [16] соответствует значение $\alpha = 19 \pm 3°$.

Полученное хроматоскопическим методом значение α для индана можно проверить с помощью хроматографии на ГТС 5-метилиндана. Зависимость $\ln K_1$ от $1/T$ для адсорбции на ГТС 5-метилиндана, вычисленная в предположении сохранения того же значения $\alpha = 19°$, которое было найдено для индана, совпала с экспериментальной.

Для 2-метилиндана (рис. 6.10) хроматоскопическим методом решаются вопросы о расположении метильной группы и значении двугранного угла α. Из рис. 6.10 видно, что аксиальное расположение метильной группы приводит к заниженным по сравнению с экспериментальными значениями $K_1$ при любых α, поэтому аксиальное расположение группы $CH_3$ должно быть отброшено. Остается с помощью хроматоскопии найти значение двугранного угла α при экваториальном расположении метильной группы. В отличие от индана (см. рис. 6.9) увеличение α в 2-метилиндане приводит вначале к довольно быстрому росту $K_1$, поскольку более выгодным является такое рас-

положение молекулы относительно плоской поверхности ГТС, при котором приподнимание бензольного кольца молекулы 2-метилиндана его метильной группой в положении 2 обеспечивает большее значение Ф. Сопоставление вычисленной зависимости $K_1$ от $\alpha$ с экспериментальным значением дает $\alpha = 11 \pm 3°$, т. е. введение в положение 2 метильной группы заметно уменьшает значение двугранного угла пятичленного цикла [51].

Аналогичная хроматоскопическая задача была решена для молекулы тетралина [15], структура которой также не была известна. В этом случае модель молекулы строилась путем сопряжения циклогексенового кольца с бензольным с растяжением двойной связи в циклогексеновом кольце до длины связи C=C в бензольном кольце и с соответствующим изменением углов. Было найдено следующее положение атомов углерода в гидрированной части молекулы:




### 6.6.2 МОЛЕКУЛЫ С ВНУТРЕННИМ ВРАЩЕНИЕМ

Для расчета $K_1$ молекул, обладающих внутренним вращением, надо воспользоваться уравнением (6). Параметры функции $W(\alpha)$ не зависят от межмолекулярного взаимодействия со средой, в которой находится молекула, в частности, от взаимодействия с адсорбентом. От энергии этого взаимодействия Ф, как и от температуры, может зависеть угол (или углы) $\alpha$.

Задачей хроматоскопии является определение параметров потенциальной функции внутреннего вращения. Впервые решение этой задачи было дано в [18, 53]. Эта задача весьма важна, так как нахождение параметров $W$ другими экспериментальными и теоретическими методами часто встречает затруднения.

Функция $W(\alpha)$ может иметь один или несколько минимумов и максимумов. В [18] показано, что форма функции $W(\alpha)$ мало влияет на рассчитанные по уравнению (6) значения $K_1$.

Часто потенциальную функцию $W$ аппроксимируют выражением, содержащим один параметр, — барьер $W_0$:

$$W = 0{,}5W_0(1 - \cos 2\alpha) \qquad (18)$$

Это уравнение было использовано для описания внутреннего вращения молекул этилбензола [53]. Для нахождения $W_0$



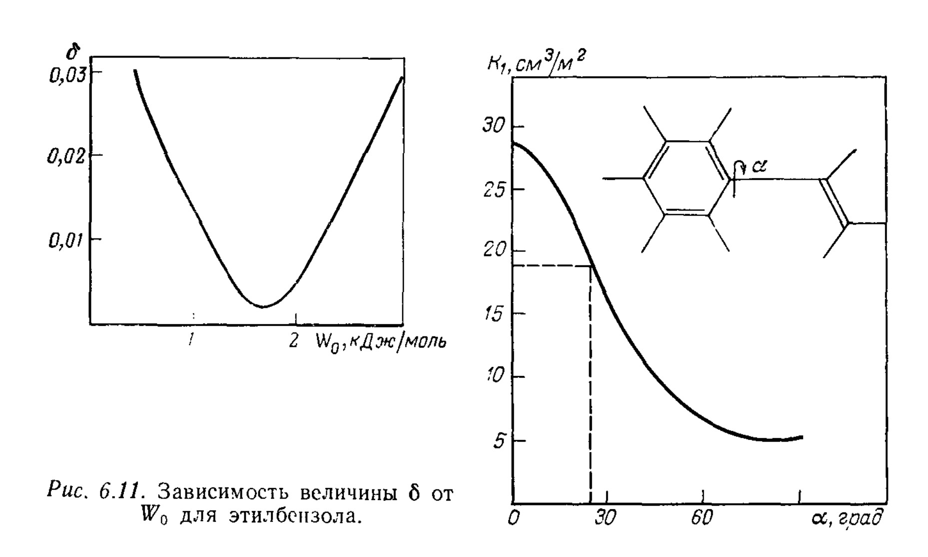



*Рис. 6.11.* Зависимость величины δ от $W_0$ для этилбензола.

*Рис. 6.12.* Зависимость вычисленной $K_1$ для адсорбции на ГТС стирола от угла внутреннего вращения α при 400 К (горизонтальный пунктир — экспериментальное значение $K_1$).

хроматоскопическим методом была использована зависимость от значения $W_0$ среднего квадратичного расхождения δ экспериментального и теоретически рассчитанного по уравнению (6) значений констант Генри для адсорбции на ГТС. Минимальному значению δ соответствует наилучшим образом описывающее экспериментальные данные значение барьера $W_0$ в уравнении (18).

На рис. 6.11 приведена зависимость δ от $W_0$ для адсорбции на ГТС этилбензола. Эта зависимость имеет минимум при $W_0 \approx 1{,}7$ кДж/моль. Таким образом, вращение этильной группы относительно бензольного кольца является слабо заторможенным.

В [47] проведен аналогичный хроматоскопический поиск $W_0$ для молекулы стирола. Модель молекулы стирола строилась с учетом геометрических параметров фрагментов стирола — бензола и этилена, а также параметров стильбена (литературу см. в [47]). В расчете Ф для межмолекулярных взаимодействий всех атомов углерода молекулы стирола с ГТС принималась атом-атомная потенциальная функция (17). На рис. 6.12 показана зависимость вычисленной по уравнению (5) для квазижесткой модели константы Генри от задаваемого угла внутреннего вращения α для одной из температур, при которой было произведено экспериментальное определение $K_1$. Как видно, угол составляет около 25°. Он мало меняется с изменением температуры. Таким образом, молекула стирола не является плоской даже при адсорбции на поверхности ГТС.

Другими методами (литературу см. в [47]) найдены значения угла $\alpha$ для молекулы стирола в свободном состоянии в пределах от 26 до 37°. Хроматоскопическим методом для стирола было получено значение $W_0=7{,}5$ кДж/моль. Это значение близко к найденному из термохимических данных; квантово-механические расчеты дают пока сильно расходящиеся значения [47].

На рис. 6.2 мы видели, какое сильное влияние на константу Генри для адсорбции на ГТС замещенных бифенилов оказывает число, и особенно положение замещающих метильных групп. В работах [18, 54] для бифенила и его метилзамещенных была принята следующая потенциальная функция внутреннего вращения, имеющая три параметра (барьеры $W_{01}$ и $W_{02}$ и равновесный угол в свободном состоянии $\alpha_{мин}$):

$$W = 0{,}5W_{01}\,[1+\cos(180\alpha/\alpha_{мин})] \quad (19а)$$

для $0° \leqslant \alpha \leqslant \alpha_{мин}$ и

$$W = 0{,}5W_{02}\,\{1-\cos[180(\alpha-\alpha_{мин})/(90-\alpha_{мин})]\} \quad (19б)$$

для $\alpha_{мин} \leqslant \alpha \leqslant 90°$. Потенциальные барьеры $W_{01}$ и $W_{02}$ выражают рост потенциальной энергии изолированной молекулы по отношению к ее минимальному значению при $\alpha=\alpha_{мин}$ при поворотах в конформации с плоским ($\alpha=0$) и соответственно перпендикулярным ($\alpha=90°$) расположением бензольных колец в молекуле бифенила и его метилзамещенных. Природа этих барьеров различна. Барьер $W_{01}$ вызывается отталкиванием атомов водорода и метильных групп, находящихся в положениях 2,2′ и 6,6′, т. е. в ближайших положениях к атомам 1 и 1′ разных колец, вокруг связи между которыми происходит внутреннее вращение. Барьер же $W_{02}$, препятствующий кольцам занять перпендикулярное положение, вызывается только сопротивлением самой сопряженной химической связи между кольцами.

На рис. 6.13, *а* приведены минимальные значения $\delta_{мин}$ [18, 19], полученные при разных фиксированных значениях $\alpha_{мин}$ для бифенила. Как видно, $\delta_{мин}$ почти не изменяется в широком интервале значений $\alpha_{мин}$ (от 20 до 90°). Показаны соответствующие этим значениям $\alpha_{мин}$ значения $W_{01}$ и $W_{02}$. Из рис. 6.13, *а* видно, что для бифенила одним хроматоскопическим методом нельзя однозначно определить все три параметра $W$, но значение одного из этих трех параметров, $\alpha_{мин}=42°$, было найдено методом электронографии [55]. На основании этого значения были найдены барьеры $W_{01}\approx 7$ и $W_{02}\approx 0{,}1$ кДж/моль$^{-1}$.

На рис. 6.13, *б* представлены результаты хроматоскопического поиска трех параметров потенциальной функции внутреннего вращения для молекулы 2,6-диметилбифенила. В отличие от бифенила здесь зависимость $\delta_{мин}$ от задаваемого угла $\alpha_{мин}$ имеет минимум. Это позволяет определить все три параметра: $\alpha_{мин}\approx 68°$, $W_{01}>200$ и $W_{02}\approx 5$ кДж/моль.



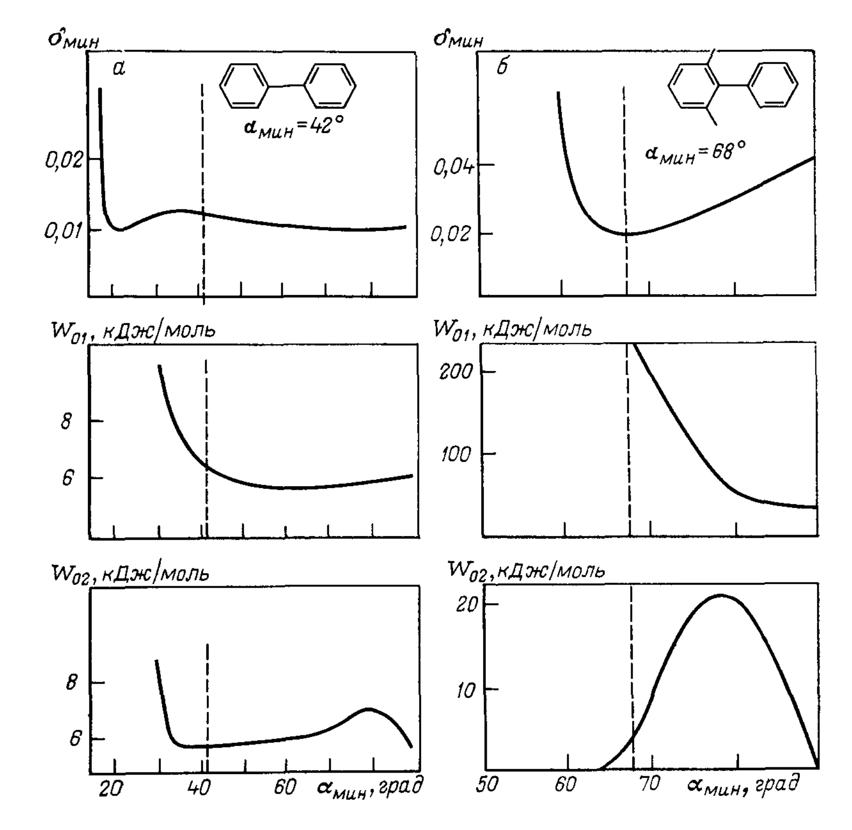



*Рис. 6.13.* Значения $\delta_{мин}$ для бифенила (*а*) и 2,6-диметилбифенила (*б*), полученные при различных $\alpha_{мин}$ и при соответствующих значениях $W_{01}$ и $W_{02}$.

В работе [54] были определены хроматоскопическим методом параметры потенциальной функции внутреннего вращения $W(\alpha)$ для ряда других метилпроизводных бифенила: изомерных 2- и 7-метилбифенилов, 4,4′-диметилбифенила (изомера рассмотренного выше 2,6-диметилбифенила) и 2,2′,6,6′-тетраметилбифенила, а также *п*-, *м*- и *о*-терфенилов. Для молекул с заместителями в *мета*- и *пара*-положениях к связи между бензольными циклами зависимости $\delta_{мин}$ от $\alpha_{мин}$ сходны с соответствующей зависимостью для бифенила (см. рис. 6.13, *а*), поскольку заместители расположены далеко от этой связи и не могут существенно повлиять на параметры $W(\alpha)$. Если принять, что для этих молекул $\alpha_{мин}=42°$, как для бифенила [55], то можно определить значения $W_{01}$ и $W_{02}$ для этих молекул хроматоскопическим методом так же, как это было сделано для бифенила на рис. 6.13, *а*. Значения $W_{01}$ для таких молекул, как и для молекул *п*- и *м*-терфенилов, оказываются близкими (в пределах погрешностей расчета и измерений $K_1$) и небольшими (около $8\pm2$ кДж/моль), а значения $W_{02}$ очень малы (как и для

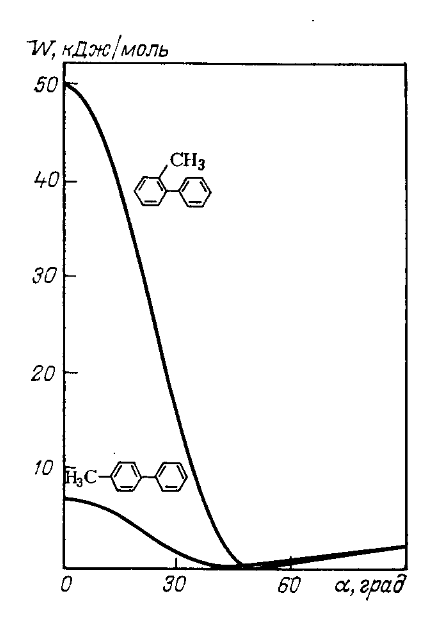



*Рис. 6.14.* Зависимости потенциальной энергии внутреннего вращения $W$ от угла внутреннего вращения $\alpha$ для молекул 2-метил- и 4-метилбифенила, определенные хроматоскопическим методом.

бифенила). В тех же случаях, когда метильные или фенильные группы находятся в *орто*-положении к связи между бензольными кольцами дифенила, они, как и в рассмотренной выше молекуле 2,6-диметилбифенила (см. рис. 6.13, *б*), резко усиливают внутримолекулярное отталкивание при уменьшении $\alpha$, т. е. увеличивают барьер $W_{01}$. Барьер $W_{02}$ и в этих случаях остается малым и для всех рассмотренных бифенилов и терфенилов составляет 2 кДж/моль.

При неизменном и малом $W_{02}$ по мере роста $W_{01}$ увеличивается равновесный угол $\alpha_{мин}$. Так, для 2-метилбифенила $W_{01}=50$ кДж/моль и $\alpha_{мин}=48°$; для 2,6-диметилбифенила (см. рис. 6.13, *б*) $W_{01}\approx 100$ кДж/моль и $\alpha_{мин}=68°$, а для 2,2′,6,6′-тетраметилбифенила $W_{01}$ еще больше и $\alpha_{мин}=80°$, т. е. в этой молекуле бензольные кольца почти перпендикулярны друг другу.

На рис. 6.14 сопоставлены потенциальные функции внутреннего вращения $W(\alpha)$ для изомерных метилбифенилов: 4-метилбифенила ($W_{01}=8$ кДж/моль) и 2-метилбифенила ($W_{01}=50$ кДж/моль). Видно, что с ростом $W_{01}$ значение $\alpha_{мин}$ увеличивается. Барьер $W_{02}$ у обеих этих молекул остается малым.

Как параметр потенциальной функции внутреннего вращения угол $\alpha_{мин}$ относится к молекулам бифенила и его производных в свободном от действия межмолекулярных сил (газовом) состоянии. При адсорбции, и особенно при кристаллизации под воздействием межмолекулярных взаимодействий (с адсорбентом и соответственно с соседними молекулами в кристалле), происходит уплощение молекул (уменьшение угла $\alpha$), если барьер $W_{01}$ невелик. Так, для бифенила и его *пара*- и *мета*-замещенных к связи между бензольными кольцами (низкие барьеры $W_{01}=8\pm2$ кДж/моль) в адсорбированном на ГТС состоянии при температурах газохроматографических опытов угол $\alpha$ составляет около 25°, т. е. он уже значительно меньше угла $\alpha_{мин}=42°$ для свободного состояния. В кристаллическом состоянии этот угол в среднем равен нулю, т. е. молекулы бифенила копланарны.

Для производных бифенила с заместителями в *орто*-положении к связи между бензольными кольцами с высоким барьером $W_{01}$ (50 кДж/моль и выше) угол $\alpha$ при адсорбции почти не изменяется, поскольку увеличение потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом, которое могло бы произойти при уплощении молекулы, недостаточно для преодоления столь высоких барьеров $W_{01}$.

Отметим, что в уравнение (6) входит потенциальная функция $W(\alpha)$ для свободного состояния молекулы, т. е. для $\alpha=\alpha_{мин}$ в газе. Кривые, выражающие распределение вероятности значений $W$ по значениям угла $\alpha$, имеют максимум, довольно симметричны и сравнительно мало изменяются при адсорбции, особенно для молекул с большими барьерами $W_{01}$. Поэтому угол $\alpha$, при котором значение $K_1$, вычисленное при варьировании $\alpha$ в квазижесткой модели молекулы, становится равным экспериментальному значению $K_1$ (см. рис. 6.12), близок к углу $\alpha_{мин}$ для молекулы в свободном состоянии. Это позволяет легко находить $\alpha_{мин}$ из графиков, подобных приведенному на рис. 6.12, и с их помощью определять хроматоскопическим методом остальные параметры потенциальной функции внутреннего вращения $W(\alpha)$ даже для тех молекул, которые не дают резкого минимума зависимости $\delta_{мин}$ от $\alpha_{мин}$ (как на рис. 6.13, *а*). Эти примеры показывают, что хроматоскопический метод можно использовать для изучения внутреннего вращения в сложных молекулах, когда применение других методов затруднительно.

## 6.7. ХРОМАТОСКОПИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ ПРИ АДСОРБЦИИ ЦЕОЛИТАМИ

Адсорбция на ГТС мало чувствительна к таким особенностям электронной структуры молекул, как дипольные и квадрупольные моменты. Для повышение чувствительности к ним надо выбрать ионный адсорбент, создающий на поверхности электростатическое поле, вызывающее ориентационное электростатическое притяжение полярных молекул. Особенно сильны эти эффекты на таких поверхностях, где положительные заряды сосредоточены в катионах малого радиуса, а отрицательные распределены по внутренним связям больших комплексных анионов. Однако для сопоставления расчетов с экспериментом использование хроматографии на непористых солях с низкой удельной поверхностью затруднительно. Во-первых, их поверхность обычно физически неоднородна и на нее часто выходят грани с разными индексами, во-вторых, ее трудно предохранить от адсорбции следов воды. Поэтому предпочтительны ионные пористые кристаллы цеолита. Поверхность каналов цеолитов, хотя и сложна по структуре, но физически однородна, а следы воды могут отравить лишь малую часть огромной внутренней поверхности этих пористых кристаллов. Кроме того, электростатическое поле в цеолитах одного и того же типа (например, в фожазитах [25, 56—58]) можно изменять, меняя в

них отношение Si/Al, содержание, заряд и степень обмена катионов.

Даже для неспецифической адсорбции алканов цеолитами X и Y константа Генри чувствительна как к отношению Si/Al, так и к природе и заряду катионов и к степени их обмена. Особенно сложно происходит адсорбция сильнополярных и малых по размерам молекул воды, которые, гидратируя катионы малых размеров, могут вызывать изменение их расположения в скелете цеолита. Начальные теплоты адсорбции воды цеолитом NaX приближаются к 100 кДж/моль. При использовании цеолитов для хроматоскопических исследований весьма важно получать экспериментальные данные для кристаллов не только определенной и однородной структуры, но и определенного состава по всему их объему.

Теоретические исследования адсорбции на цеолитах проводились в соответствии с [56]. Были разработаны модели цеолитов. Подробные сведения о принятых моделях цеолитов и литература приведены в [59—61].

При молекулярно-статистическом расчете константы Генри на грамм цеолита интегрирование заменяли суммированием по большому числу элементарных объемов, на которые разделялась повторяющаяся $^1/_{24}$ часть большой полости. Для всех молекул расчет проводили в атом-ионном приближении с учетом вклада, вносимого индукционным взаимодействием атома A молекулы с ионом I цеолита. Далее находили потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия данного атома молекулы со всем цеолитом и проводили суммирование по всем атомам молекулы. Приближенность расчета параметров атом-ионных потенциалов и неточность использованных моделей цеолитов и многих молекул преодолевали, как в случае ГТС, введением в вычисленную теоретически величину атом-ионного потенциала эмпирической поправки $\beta$. Значение $\beta$ определяли таким же методом, как и при адсорбции на ГТС (см. разд. 6.5). Несмотря на усложнение, связанное в случае цеолитов с учетом индукционного взаимодействия, этим приближением можно пользоваться.

Простейший случай представляет адсорбция цеолитами благородных газов. Выбрав в качестве опорной систему Ar — цеолит NaX, можно рассчитать адсорбцию Kr и Xe на цеолите NaX, а также Ar, Kr и Xe на цеолите KX.

Для адсорбции алканов и цикланов цеолитом NaX расчеты проводили также в атом-ионном приближении с учетом вклада индукционного взаимодействия и среднестатистических [62] радиусов атомов. Значения $\beta$ определяли из сравнения теоретически вычисленного и измеренного значений константы Генри для одной опорной системы этан — цеолит NaX. Таким образом было получено значение $\beta=0{,}84$ [25, 26, 60, 61]. Его использовали далее в расчетах для других алканов и цикланов на том же цеолите NaX [25, 26, 60, 61]. Для пропана, *н*-бутана, *н*-пентана, неопентана, циклопентана (в конформации конверта) и циклогексана расхождение расчета с опытом не превышает погрешностей измерений констант Генри.



Резкое превышение экспериментальных значений над вычисленными с использованием атом-ионных потенциалов получено для циклопропана. Это связано с особенностями распределения электронной плотности в этой молекуле.

При адсорбции полярных молекул последовательное применение атом-ионного приближения требует знания зарядов на всех атомах молекулы. Поскольку надежных значений здесь еще нет, расчет вкладов дисперсионного, индукционного притяжения и вклада отталкивания проводили в атом-ионном приближении так же, как и для неполярных молекул. Вклады ориентационных электростатических взаимодействий учитывали лишь в приближениях точечного диполя $\mu$ или квадруполя $Q$ молекулы. Эти точечные молекулы помещали в центр масс молекул и учитывали углы между радиусом-вектором, соединяющим этот центр масс с ионами цеолита I, и вектором, определяющим ориентацию молекулы в большой полости цеолита. При адсорбции $O_2$, $N_2$, CO, $CO_2$ и $NH_3$ первым четырем молекулам приписывали соответствующие точечные квадрупольные моменты, а молекуле $NH_3$ — квадрупольный и дипольный моменты [61, 63]. Расчет дал удовлетворительную оценку констант Генри и правильную их последовательность, соответствующую газохроматографическому разделению [5].

Точечные квадрупольные моменты $Q$ молекул этилена и бензола локализовались в центре двойной связи и соответственно в центре кольца. Расчет дал величины, близкие к экспериментальным.

Была проведена также хроматоскопическая оценка эффективного точечного квадрупольного момента молекулы циклопропана. Резкое превышение измеренных констант Генри над вычисленными с помощью значения $\beta_{C(sp^3)}=0{,}84$ объяснили [25, 26, 60, 61] этиленоподобным характером связей между атомами углерода в сильно напряженной молекуле циклопропана. Было принято, что в межмолекулярном взаимодействии эта особенность молекулы циклопропана может быть описана эффективным точечным квадрупольным моментом, локализованным в центре цикла. Обратный расчет дал значение $Q$ несколько больше, чем для этилена.

Несмотря на сделанные при разработке моделей цеолитов и адсорбируемых молекул, а также в расчетах довольно грубые допущения, примененный молекулярно-статистический метод в полуэмпирическом атом-ионном приближении и в приближении точечных мультипольных моментов для потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия молекула — цеолит позволяет описывать термодинамические характеристики адсорбции при нулевом заполнении и решать некоторые хроматоскопические задачи.

## 6.8. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОСКОПИИ

Для дальнейшего развития хроматоскопического метода определения параметров структуры молекул на основе экспериментальных значений константы Генри для адсорбции как на ГТС, так и на цеолитах и других однородных адсорбентах необходимо прежде всего значительно повысить точность экспериментальных определений этих констант, а также других термодинамических характеристик адсорбции при нулевом заполнении — теплот адсорбции и теплоемкостей адсорбционных систем. Это позволит уточнить параметры полуэмпирических атом-атомных потенциальных функций, необходимых для молекулярно-статистических расчетов констант Генри, а также расширить возможности хроматоскопического метода и повысить точность и однозначность определенных с его помощью молекулярных параметров. Необходимо определение атом-атомных потенциальных функций для адсорбции на ГТС не только для углеводородов, но и для их производных, содержащих галогены, кислород, азот, серу и другие элементы в разных валентных состояниях.

Более специфические виды межмолекулярного взаимодействия, такие, как водородная связь, образование комплексов с переносом заряда и другие [5], в газовой хроматографии обычно слабо проявляются из-за высокой температуры колонки. Жидкостная молекулярная хроматография позволяет определить константу Генри для весьма сложных молекул [64]. Поэтому большой интерес представляет разработка хроматоструктурного метода с использованием данных жидкостной хроматографии. Разработка такого метода встречает ряд трудностей. Во-первых, еще в достаточной мере не развита молекулярно-статистическая теория адсорбции из бесконечно разбавленных растворов. Во-вторых, получаемые методом жидкостной хроматографии значения константы Генри недостаточно точны. Однако методом жидкостной хроматографии уже сейчас могут быть найдены довольно простые количественные закономерности изменения термодинамических характеристик при адсорбции из растворов с изменением структуры молекул [65]. Получение и уточнение таких эмпирических закономерностей должны помочь разработать на молекулярном уровне полуэмпирические расчеты константы Генри для жидкостной хроматографии сложных молекул и решить обратную хроматоскопическую задачу — найти параметры структуры молекул из экспериментальных определений константы Генри с помощью жидкостной хроматографии. Важную роль здесь должен сыграть направленный синтез поверхностных соединений определенной структуры.

Можно ожидать также, что хроматоскопический метод в дальнейшем будет распространен и на другие виды молекулярной хроматографии.



## 6.9. ЛИТЕРАТУРА


1. **Beebe R. A. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 95—101.
2. **Avgul N. N., Kiselev A. V.** — In: Chemistry and Physics of Carbons./ /Ed. by P. L. Walker. N. Y., Marcel Dekker, 1970, v. 6, p. 1—124.
3. **Киселев А. В., Яшин Я. И.** Газоадсорбционная хроматография. М., Наука, 1967. 256 с.; дополненные издания: **Kiselev A. V., Yashin Ya. I.** Gas-Adsorption Chromatography. New York, Plenum Press, 1969. 254 p.; La Chromatographie gas-solide, Paris, Masson, 1969. 289 p.
4. **Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П.** Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия, 1975. 384 с.
5. **Киселев А. В., Яшин Я. И.** Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М., Химия, 1979. 287 с.
6. **Ban L. L.** — In: Surface and Defect Properties of Solids./Ed. by M. W. Roberts, Y. M. Thomas. London, Chemical Society, 1972, v. 1, p. 52—93.
7. **Киселев А. В., Щербакова К. Д., Яшин Я. И.** — Ж. структ. хим., 1969, т. 10, с. 951—968.
8. **Kiselev A. V., Nazarova V. I., Shcherbakova K. D.** — Chromatographia, 1981, v. 14, p. 148—154.
9. **Engewald W., Welsch Th., Porshmann J.** — J. Chromatog., 1978, v. 148, p. 143—149.
10. **Feltl L., Antoninova M., Smolkova E.** — In: Summaries, 6th International Symposium, Advances and Application of Chromatography in Industry, Bratislava, 1980, p. 50.
11. **Vidal-Madjar C. e. a.** — Analyt. Chem., 1977, v. 49, p. 768—772.
12. **Киселев А. В., Назарова В. И., Щербакова К. Д.** — ДАН СССР, 1982. т. 265, с. 909—912.
13. **Гиббс Дж. В.** Термодинамические работы. М. — Л., Гостехтеоретиздат, 1950. 492 с.
14. **Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Shcherbakova K. D. e. a.** — Chromatographia, 1981, v. 14, p. 510—514.
15. **Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Petrova R. S. e. a.** — Ibid., 1979, v. 12, p. 799—802.
16. **Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Shcherbakova K. D. e. a.** — Ibid., 1980, v. 13, p. 493—496.
17. **Kiselev A. V.** — Ibid., 1978, v. 11, p. 691, 692.
18. **Grumadas A. J., Poshkus D. P., Kiselev A. V.** — J. C. S. Faraday 2, 1979, v. 75, p. 1398—1405.
19. **Kiselev A. V., Poshkus D. P.** — In: Faraday Symposium of the Chemical Society, № 15, 1980, p. 13—24.
20. **Laub R. T., Pecsok R. L.** Physicochemical Applications of Gas Chromatography, N. Y., Wiley-Interscience, 1978. 300 p.
21. **Conder J. R., Young C. L.** Physicochemical Measurements by Gas Chromatography. Chichester, N. Y., etc., Wiley-Interscience, 1979. 632 p.
22. **Steele W. A.** The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford, Pergamon Press, 1974. 349 p.
23. **Barrer R. M.** — Proc. Roy. Soc., 1937, A161, p. 476—493.
24. **Ильин Б. В.** Природа адсорбционных сил. М. — Л., Гостехтеоретиздат, 1952. 124 с.
25. **Kiselev A. V.** — In: Proceeding of 5th International Conference on Zeolites/Ed. by L. V. C. Rees. London, Philadelphia, Rheine, Heyden, 1980, p. 400—413.
26. **Kiselev A. V.** — J. Chem. Techn. Biotechnol., 1979, v. 29, p. 673—685.
27. **Poshkus D. P.** — Discuss. Faraday Soc., 1965, v. 40, p. 195—203.
28. **Пошкус Д. П.** — В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции/Под ред. М. М. Дубинина и В. И. Серпинского. М., Наука, 1970, с. 9—22.
29. **Poshkus D. P.** — J. Chromatog., 1970, v. 49, p. 146—152.
30. **Kiselev A. V., Poshkus D. P.** — J. C. S. Faraday 2, 1976, v. 72, p. 950—966.
31. **Kiselev A. V., Poshkus D. P.** — Adv. Coll. Interface Sci., 1977, v. 9, p. 1—35.
32. **Грумадас А. Ю., Пошкус Д. П.** — ЖФХ, 1979, т. 53, с. 2405—2406.
33. **Киселев А. В., Пошкус Д. П.** — ЖФХ, 1958, т. 32, с. 2824—2833.
34. **Crowell A. D.** — J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 1397—1399; 1957, v. 26, p. 1407—1408.
35. **Kiselev A. V., Poshkus D. P., Gru-**

madas A. J. — J. C. S. Faraday 1, 1979, v. 75, p. 1281—1287.
36. **Kiselev A. V., Poshkus D. P., Grumadas A. J.** — Ibid., p. 1288—1300.
37. **Vidal-Madjar C., Jacob L., Guiochon G.** — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3105—3109.
38. **Vidal-Madjar C., Guiochon G.** — Ibid., p. 3110—3118.
39. **Vidal-Madjar C., Gonnord M.-F., Guiochon G.** — J. Coll. Interface Sci., 1975, v. 52, p. 102—119.
40. **Киселев А. В., Пошкус Д. П., Афреймович А. Я.** — ЖФХ, 1970, т. 44, с. 981—986.
41. **Poshkus D. P., Afreimovich A. J.** — J. Chromatog., 1971, v. 58, p. 55—59.
42. **Engewald W., Kalashnikova E. V., Kiselev A. V. e. a.** — Ibid., 1978, v. 152, p. 453—466.
43. **Китайгородский А. И., Мирская К. В.** — Кристаллография, 1964, т. 9, с. 174—181.
44. **Китайгородский А. И., Мирская К. В., Товбис А. Б.** — Там же, 1968, т. 13, с. 225—231.
45. **Williams D. E.** — J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3770—3778; 1967, v. 47, p. 4680—4684.
46. **Karl R. R., Wand J. C., Bauer S. H.** — J. Mol. Struct., 1975, v. 25, p. 17—34.
47. **Dimitrov L., Kiselev A. V., Petrova R. S.** — Chromatographia, 1982, v. 15, p. 245—248.
48. **Brown C. M., Bortner M. N.** — Acta Crystallographica, 1954, v. 7, p. 139.
49. **Southern J. F., Schafer L.** — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2418—2421.
50. **Schâfer L.** — J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3919—3925.
51. **Dimitrov L., Kiselev A. V., Petrova R. S.** — Chromatographia, 1981, v. 14, p. 107—109.
52. **Laane J., Lord R. C.** — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 4941—4945.
53. **Poshkus D. P., Grumadas A. J.** — J. Chromatog., 1980, v. 191, p. 169—174.
54. **Grumadas A. J., Poshkus D. P., Kiselev A. V.** — J. C. S. Faraday 2, 1982, v. 78.
55. **Almeningen A. A., Bastiancen O.** — Kgl. Nor. Selks. Skr., 1958, № 4, p. 3—16.
56. **Kiselev A. V.** — Adv. in Chemistry Ser., 1971, v. 102, p. 37—68.
57. **Barrer R. M.** Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. London, Academic Press, 1978. 407 p.
58. **Жданов С. П., Хвощев С. С., Самулевич Н. Н.** Синтетические цеолиты. М., Химия, 1981. 261 с.
59. **Bezus A. G., Kiselev A. V., Lopatkin A. A. e. a.** — J. C. S. Faraday 2, 1978, v. 74, p. 367—379.
60. **Киселев А. В., Фам Куанг Зы** — ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 384—387; 1978, т. 241, с. 386—389.
61. **Kiselev A. V., Pham Quang Du** — J. C. S. Faraday 2, 1981, v. 77, p. 1—32.
62. **Зефиров Ю. В., Зоркий П. М.** — Ж. структ. хим., 1974, т. 15, с. 118.
63. **Безус А. Г., Киселев А. В., Фам Куанг Зы** — ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 126—129.
64. **Davydov V. Va., Kiselev A. V., Sapoznikov Yu. M.** — Chromatographia, 1980, v. 13, p. 745—751.
65. **Агеев А. Н., Киселев А. В., Яшин Я. И.** — ДАН СССР, 1979, т. 249, с. 377—380; **Ageev A. N., Kiselev A. V., Yashin Ya. I.** — Chromatographia, 1980, v. 13, p. 669—672; 1981, v. 14, p. 638.

## METHOD OF DETERMINATION OF MOLECULAR STRUCTURE PARAMETERS USING ADSORPTION CHROMATOGRAPHY (CHROMATOSCOPY).

*A. V. Kiselev*

Summary

Thermodynamic (macroscopic) properties of substances are related to their microscopic properties (to the structure of molecules) by the equations of molecular — statistical theory. These equations contain potential functions of intermolecular interactions which depend on the nature and the structure of molecules. Among the thermodynamic properties of molecular systems the adsorption on the flat homogeneous surface of adsorbent is the most sensible to the geometric structure. This review contains the molecular — statistical calculations of thermodynamic characteristics of adsorption at very small (zero) surface coverage on graphitized thermal carbon black which is a good model of semiinfinite graphite crystal. Experimental thermodynamic values (the Henry constants) have been obtained by gas — chromatography using sensitive detectors. Semiempirical atom-atom potentials of adsorbate — adsorbent intermolecular interaction have been used in the statistical calculations, the possibility of transfer of these potentials from a simple molecule to a complex one inside the same class of substances has been investigated and the changes in the atom — atom potential with the change of electronic configuration of the atoms in the molecule have been established. The high sensitivity of Henry constant to geometry of molecules makes it possible to solve the reverse molecular — statistical problem and to determine the structure parameters for the molecule of unknown structure using experimental gas — chromatographic data and the known atom — atom potentials of adsorbate — adsorbent intermolecular interaction. This new method of the determination of molecular structure parameters is named chromatoscopy, chromatostructural analysis or adsorption method. The direct and reverse molecular — statistical problems have also been solved for the adsorption in zeolites. In the case of ionic adsorbent chromatoscopy enables one to calculate the Henry constants for the adsorption of known structure molecules using the semiempirical atom — ion potentials, as well as to determine the unknown electrical moments of adsorbate molecules.

УДК 539.2.537.533

# 7. МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОВЕРХНОСТИ И ТОНКИХ ПЛЕНОК

*Ю. Я. Томашпольский*

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Предметом данного обзора являются методы исследования поверхностей твердых тел, т. е. поверхностей раздела твердой фазы с газовой, жидкой или твердой средой. В последнее время такие поверхности изучают особенно интенсивно.

На них протекают такие распространенные в природе и технике процессы и наблюдаются такие явления как адсорбция, коррозия, катализ, трение, смачивание, локализуются поверхностные состояния. Поверхностные свойства вещества определяются атомно-электронной и микроскопической структурами поверхности и ее химическим составом.

Рассматривать поверхность как слой, состоящий из одной или нескольких атомных плоскостей — чрезмерное упрощение. Реальная поверхность является трехмерной областью, «толщина» которой зависит от степени взаимного влияния разделенных границей фаз. Толщина может составлять несколько нанослоев (десятые доли — единицы нанометра) или несколько микрослоев (до нескольких микрометров). Тонкие пленки практически состоят из поверхностных слоев.

Структура и химический состав поверхностной области, как правило, отличаются от строения и состава обеих фаз. В поверхностных слоях имеется повышенная плотность структурных дефектов в виде отдельных адсорбированных атомов, молекул, вакансий, винтовых дислокаций, ступеней, изломов, трещин, накапливаются различные примеси.

До недавнего времени представления о структуре и химическом составе реальной поверхности были весьма ограничены из-за отсутствия надежных экспериментальных методов для их исследования. Ситуация стала меняться 10—15 лет назад, когда появились соответствующие аналитические приборы, получившие название электронно-зондовых устройств, — прежде всего электронно-зондовые микрорентгеноспектральные анализаторы, дифрактометры электронов низких энергий, Оже-спектрометры, а также модифицированные электронографы, растровые и просвечивающие микроскопы высокого разрешения. Этот «методический бум» был подготовлен, с одной стороны, развитием вакуумной техники, способной создавать разрежение до $10^{-9}$ Па, и, с другой, — совершенствованием электронного оборудования, обеспечившим регистрацию слабых сигналов от взаимодействия электрона с веществом.



Методы исследования поверхности включают в широком смысле слова как методы ее зондирования, так и методы регистрации «продуктов взаимодействия» зонда с веществом. В принципе зондировать поверхность можно воздействием электронов, рентгеновских и световых фотонов, ионов, нейтральных частиц и др. Возникающие при этом частицы и электромагнитное излучение дают информацию о структуре и составе поверхности. В настоящее время насчитывается около шести десятков разновидностей методов зондового анализа.

Среди этого разнообразия наибольшее развитие получили методы электронного зонда, принцип действия и преимущества которых заключаются в следующем.

Электронный зонд представляет собой сфокусированный пучок электронов, ускоренных в вакууме до различных значений энергии (10—$10^7$ эВ). Электроны взаимодействуют с веществом и дают сведения о весьма тонком слое (на практике локальность по глубине в зависимости от вида выходного сигнала составляет от нескольких микрометров до долей нанометра). Возможность относительно легкой фокусировки пучка электронов обеспечивает и высокую локальность по поверхности. Так, при достаточной яркости пучка диаметр зонда в десятки нанометров дает для тонких пленок тот же порядок локальности. В менее благоприятных случаях она составляет несколько микрометров, и продолжающееся совершенствование электронно-зондовой техники сдвигает эту границу в субмикронную область. Чувствительность электронно-зондовых методов к следам элементов является одной из наиболее высоких среди аналитических методов. При стандартной локальности порядка долей кубического микрометра предел обнаружения метода доходит до $10^{-16}$—$10^{-17}$ г, что позволяет определять ничтожные количества веществ. Характерной особенностью электронного зондирования является его экспрессность. Информация выдается непосредственно в ходе эксперимента, причем ее можно одновременно наблюдать на дисплее и фиксировать на записывающих устройствах. Совершенствование фототехники и применение компьютеров позволяет получать разнообразные сведения об объекте за короткий отрезок времени. Хотя взаимодействие электронного зонда с веществом может изменять электронную структуру последнего, несоизмеримость общей площади объекта и зоны облучения позволяет справедливо полагать, что в целом объект сохраняется неразрушенным и пригодным для дальнейших исследований.

Методы электронного зонда возникли и развивались достаточно самостоятельно. Ранее всех были созданы просвечивающие электронные микроскопы и электронографы с неподвижным

зондом. Позднее появились микрорентгеноспектральные анализаторы и растровые микроскопы. В последние годы интенсивно производятся спектрометры и микроскопы Оже-электронов и дифрактометры электронов низких и высоких энергий. Термин «электронно-зондовые методы» появился около десяти лет назад на стадии создания оборудования, в котором электронный пучок использовали для получения наглядной аналитической информаций (микрофотографий, дифракционных картин, рентгеновских и электронных спектров). Такие устройства по существу являются «гибридами» электронных микроскопов (просвечивающих, растровых и других) и спектрометров (электронных и рентгеновских), общим принципом которых является взаимодействие электронного пучка с исследуемым объектом.

Объединение этих методов в единый комплекс существенно повышает информативность исследований. Так, с помощью растрового электронного микроскопа, совмещенного с рентгеновским либо с электронным спектрометром, просто и эффективно анализируются структурные и композиционные изменения на поверхности материалов в процессе коррозии — микротрещины, питтинги, инородные осадки, зоны измененного химического состава и т. д. Пример из другой области — использование в комплексе электронографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеновской и Оже-спектроскопии при оптимизации технологических процессов в электронной технике, для контроля структуры и состава поверхности и пленок многокомпонентных материалов. Такие комплексные исследования дали основания для интенсивного применения вместо массивных материалов тонких слоев, где реализуются поверхностные эффекты, на основе которых можно создавать микроминиатюрные волноводы и модуляторы света и звука, приемники и преобразователи энергии, элементы памяти, различные датчики.

Можно полагать, что методы электронного зонда в комплексных исследованиях строения слоев толщиной от долей нанометра до нескольких микрометров практически стоят вне конкуренции. Ни один из других высокочувствительных методов анализа поверхности, как, например, фотоэлектронная спектроскопия или вторично-ионная масс-спектрометрия, не обеспечивает получения комплексной информации, не позволяет изучать одновременно нано- и микрослои (как это делается при электронном зондировании путем выбора вида вторичных сигналов), не дает такой высокой локальности по площади.

Цель настоящего обзора — ознакомить читателя с основными принципами и возможностями электронно-зондовых методов в исследованиях атомной, электронной, микроскопической структуры и химического состава поверхности и тонких пленок. Здесь будут кратко рассмотрены механизмы взаимодействия электронного зонда с веществом и виды вторичного излучения; будет дано общее описание электронно-зондовых устройств с указанием характеристик отдельных методов: просвечивающей и



растровой электронной микроскопии, электронографии электронов низких и высоких энергий, рентгеновской и спектроскопии Оже-электронов. Будут приведены конкретные примеры применения рассматриваемых методов, в основном в физической химии (адсорбция, катализ, коррозия) и частично в материаловедении и в электронной технике.

СОДЕРЖАНИЕ



## 7.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА С ВЕЩЕСТВОМ

Закономерности взаимодействия ускоренных электронов с веществом изучали задолго до появления электронно-зондовых устройств, благодаря чему к настоящему времени сложились достаточно определенные представления о процессах проникновения электронов в твердое тело и механизмах их взаимодействия с атомами вещества. Различные аспекты физических основ взаимодействия изложены в монографиях [1—7].

Проникновение зонда в объект сопровождается рассеянием, торможением и поглощением электронов. Рассеяние на ядрах объекта может быть упругим, при котором меняется лишь направление движения, и неупругим, когда возникают значительные потери энергии. Проникающий электрон может терять энергию также в результате электрон-электронных столкновений. С увеличением толщины исследуемого вещества число взаимодействий растет, при этом наиболее вероятный угол рассеяния увеличивается и стремится к постоянному для всех веществ значению, отвечающему диффузионной глубине, на которой движение электронов становится беспорядочным.

Спектр энергетических потерь электронов при торможении и поглощении их веществом можно считать непрерывным и ха-

рактеризовать тормозной способностью объекта, которая выражается через уменьшение средней энергии электронов зонда с интенсивностью $I_0$ на единице длины пути в веществе. Интенсивность пучка, прошедшего слой объекта толщиной $x$ с плотностью $\rho$ и с коэффициентом поглощения $\mu$, описывается уравнением

$$I = I_0 \exp\left[-(\mu/\rho)\,\rho x\right] \qquad (1)$$

Коэффициент $\mu$ зависит от ускоряющего напряжения (энергии) $E$; он уменьшается с ростом $E$. Путь зонда в объекте характеризуется длиной пробега, которая определяется экстраполяцией линейной части зависимости $I(\rho x)$ на ось абсцисс при постоянном значении $E$.

При неупругом взаимодействии с ядрами вещества электроны теряют энергию в кулоновском поле ядер и вызывают эмиссию рентгеновского излучения со сплошным спектром. Неупругие столкновения могут вызвать ионизацию атомов, в результате чего возникают характеристические рентгеновские лучи или Оже-электроны. Если неупругие взаимодействия происходят между первичным пучком электронов зонда и слабо связанными внешними электронами вещества, испускаются вторичные электроны, имеющие энергию не выше нескольких десятков электрон-вольт. Кроме процессов, связанных с возбуждением внутренних и валентных оболочек атома, существуют плазменное и фононное возбуждения. Первый тип возбуждения характеризуется осцилляцией свободных электронов объекта в месте прохождения первичного пучка за счет энергии последнего. Фононное возбуждение является результатом взаимодействия зонда с кристаллической решеткой, что приводит к колебаниям атомов в решетке, испусканию световых квантов и в конечном счете к локальному разогреву вещества. Время элементарного акта возбуждения электронов внутренних оболочек атома и плазменного возбуждения составляет $10^{-12}$ с, процесс передачи энергии решетке длится $10^{-10}$—$10^{-11}$ с.

### 7.1.1. ОТРАЖЕННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Упругое рассеяние на ядрах является наиболее вероятным механизмом рассеяния на большие углы. Процесс упругого рассеяния может осуществляться в виде однократного рассеяния в кулоновском поле ядер; при этом направление движения электронов меняется более чем на 90°. Кроме того, может происходить и многократное рассеяние на малые углы. Многократное рассеяние также приводит к значительному изменению направления первичного пучка. При этом первичные электроны вновь достигают поверхности объекта и выходят обратно. Такие электроны называются отраженными.

Энергетический спектр отраженных электронов фиксирует энергии, близкие к энергии зонда и уменьшенные вследствие



неупругих взаимодействий отраженных электронов. Наиболее быстрые отраженные электроны выходят из верхнего слоя объекта, самые медленные — из глубины, определяемой слоем, в котором происходит рассеяние на большой угол.

Сечение рассеяния при постоянной энергии зонда меняется с атомным номером как $Z^2$, а вероятность рассеяния на данный угол в зависимости от энергии выражается через $Z^2/E^2$. Для объектов с малыми атомными номерами средний свободный пробег электронов достаточно велик и вероятность рассеяния низка, поэтому вблизи поверхности доля отраженных электронов невелика. Большая часть электронов проникает глубоко в мишень и поглощается. При большом $Z$ основное число актов рассеяния происходит вблизи поверхности и значительная часть первичных электронов испытывает отражение, причем их энергия близка к энергии электронов зонда.

Рассеяние электронов зонда на атомах объекта может приводить к дифракции первичного пучка с образованием максимумов рассеяния под дискретными углами к падающему пучку. Дифракционные явления относятся к упругому (когерентному) рассеянию. При тонких слоях дифракция осуществляется в результате прохождения пучка через пленку, при массивных объектах дифракционные пучки исходят от поверхности. Различают дифракцию медленных и быстрых электронов с энергиями порядка десятков — сотен электрон-вольт и десятков килоэлектрон-вольт соответственно. При дифракции происходит отражение электронов полями атомов, которые являются суперпозицией кулоновского поля ядер и экранирующего поля электронного облака. В кинематическом описании дифракции считают, что падающий электрон испытывает только одно отражение, взаимодействие между падающей и рассеянной волной отсутствует. При динамическом подходе учитываются многократные взаимодействия отраженных электронных волн в кристалле. Динамические эффекты возрастают с увеличением толщины объекта.

### 7.1.2. ВТОРИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

На рис. 7.1 показано распределение электронов по энергиям при взаимодействии зонда с веществом. Часть первичных электронов *1* с энергией $E_0$ упруго отражается объектом, рассеиваясь на углы больше 90°. Если энергия зонда составляет несколько электрон-вольт, доля отраженных электронов превалирует, с увеличением энергии зонда до 100 эВ и более (при одном и том же $Z$) вклад отраженных электронов быстро уменьшается до нескольких процентов от числа первичных электронов. Оставшиеся в объекте после рассеяния и торможения первичные электроны порождают вторичные электроны *4* с энергиями 0—50 эВ. Наибольшее количество электронов этой группы имеет энергию около 5 эВ. Третью группу составляют неупруго отраженные электроны *2*, потерявшие часть энергии

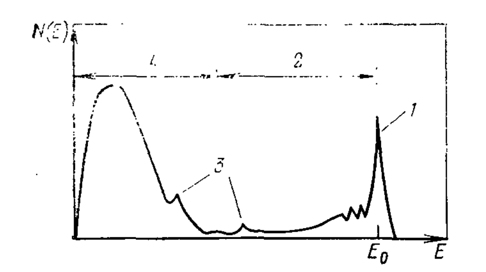



*Рис. 7.1.* Кривая распределения электронов по энергиям при электронно-зондовом облучении:

*1* — упруго отраженные электроны; *2* — отраженные электроны; *3* — Оже-электроны; *4* — вторичные электроны.

при взаимодействии с объектом. Промежуточный интервал энергий занимают характеристические Оже-электроны *3*, которые будут рассмотрены ниже.

Значительная доля вторичных электронов образуется из отраженных электронов, двигающихся из глубины к поверхности в результате актов рассеяния или при отражении от подложки в случае тонкослойного объекта. Число вторичных электронов, рожденных отраженными электронами, обычно в 3—4 раза больше, чем образующихся непосредственно под действием первичных электронов зонда.

Механизм образования вторичных электронов предполагает три этапа. Вначале первичный электрон ионизирует объект, вызывая появление вторичного электрона или возбуждение атома кристаллической решетки. Рожденные вторичные электроны двигаются от места возбуждения к поверхности объекта, отражаясь от решетки с результирующим импульсом, нормальным к поверхности. Вероятность реализации этого этапа зависит от взаимодействия вторичного электрона с электронами проводимости нижележащих зон, фононами, дефектами решетки, т. е. в значительной мере определяется свойствами вещества. Третий этап заключается в выходе вторичных электронов наружу, если их энергия достаточна для преодоления потенциального барьера. Высокоэнергетические вторичные электроны могут вызвать появление на своем пути новых вторичных электронов.

Выход вторичных электронов характеризуется коэффициентом вторичной эмиссии σ, равным отношению числа вторичных электровов $N_i$ к числу электронов зонда $N$ за один и тот же промежуток времени:

$$\sigma = N_i/N \qquad (2)$$

Основная зависимость $\sigma(E)$ имеет вид кривой с максимумом, лежащим для разных веществ в интервале энергий от сотен электрон-вольт до 1—2 килоэлектрон-вольт. Кроме того, σ зависит от материала объекта, его обработки, характера поверхности, температуры, угла падения зонда и др. и не зависит от плотности электронов зонда. Величина $\sigma_{макс}$ может быть больше и меньше 1. Высокие значения $\sigma_{макс}$ (до 20) характерны для оксидов щелочноземельных металлов (MgO и др.), для чистых металлов $\sigma_{макс} = 0{,}6 \div 1{,}7$.



В металлах коэффициент σ является температурно независимым, что свидетельствует об отсутствии заметного взаимодействия вторичных электронов с решеткой. Основное влияние на σ оказывают столкновения вторичных электронов с электронами проводимости. Поскольку в металлах содержится большое число их, значения σ для металлов сравнительно невысоки. С увеличением сопротивления объекта рассеяние вторичных электронов на свободных носителях уменьшается. В полупроводниках и диэлектриках основным является электрон-фононное взаимодействие, при котором энергетические потери вторичных электронов невелики (порядка $kT$ на один элементарный акт), но направление импульса может значительно измениться. Если число связанных электронов вещества и плотность атомов в единице объема велики, а работа выхода низка, σ таких материалов будет достаточно высоким.

### 7.1.3. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

При эмиссии рентгеновских лучей, имеющих непрерывный спектр, энергия рентгеновских фотонов может принимать любые значения вплоть до энергии падающего пучка $E_0$. Связь длины волны рентгеновского излучения λ (в нм) и энергии $E$ (в кэВ) дается формулой

$$\lambda = hc/eE \qquad (3)$$

где $h$ — постоянная Планка; $c$ — скорость света; $e$ — заряд электрона.

Если вся энергия электрона поглощается за одно столкновение, происходит максимальная передача энергии и энергетический спектр ограничивается со стороны коротких длин волн величиной $\lambda_{мин}$, а соответствующая энергия рентгеновских лучей будет равна энергии зонда $E_0$. Интенсивность спектра растет с увеличением $Z$ и $E$, при этом спектр смещается в сторону коротких длин волн.

Характеристические рентгеновские лучи возникают при отрыве электронов с $K$-, $L$- и $M$-оболочек атома с последующим возвращением атома из возбужденного состояния в нормальное путем перехода внешних электронов на вакантные места внутренних оболочек. Атомы с определенным атомным номером излучают строго определенные по длинам волн рентгеновские фотоны. Диапазон длин волн лежит от 0,005 до 37,5 нм, длина волны излучения уменьшается с ростом $Z$. Пиковая интенсивность характеристических линий $I$ является функцией ускоряющего электрона напряжения (энергии зонда $E_0$), критического потенциала возбуждения $E_{кр}$ данного элемента и тока зонда $i$:

$$I \approx i\,(E_0 - E_{кр})^n \qquad (4)$$

где $n = 1{,}7$.

В большинстве случаев рентгеновская интенсивность оптимальна, если $E_0/E_c \geqslant 2$. Положение линий характеристического спектра находится в соответствии с природой атомов.

Рентгеновское излучение, возникающее на различной глубине, частично поглощается на пути к поверхности, при этом интенсивность выходящего излучения ослабевает. Наиболее важным механизмом поглощения являются электронные переходы внутри атома. Эти переходы, инициированные рентгеновским излучением, ведут к флуоресцентному, вторичному рентгеновскому излучению. В то время как интенсивность первичного рентгеновского излучения падает вследствие поглощения, интенсивность излучения атомов поглощающего элемента растет. Условием возникновения рентгеновской флуоресценции является значение длины волны $\lambda$ первичного излучения, меньшее чем длина волны края поглощения $\lambda_к$. Поскольку в непрерывном спектре $\lambda$ изменяется в широких пределах, некоторая часть спектра имеет $\lambda < \lambda_к$.

### 7.1.4. ОЖЕ-ЭЛЕКТРОНЫ

Атом с ионизированными внутренними оболочками может возвратиться в исходное состояние не только путем излучения рентгеновского фотона. Безызлучательный переход электрона на вакантное место внутренней оболочки может с различной долей вероятности сопровождаться передачей энергии другому электрону, который выйдет из атома с характеристической кинетической энергией. Последний называется Оже-электроном. Обозначение Оже-электронов включает символы оболочек, связанных с их образованием. Если вакансия появилась в $K$-оболочке, а электрон переходит на вакантное место с $L_1$-оболочки, отдавая излишек энергии электрону $L_3$-оболочки, который эмиттирует, последний называют $KL_1L_3$-Оже-электроном. Подобным образом $KL_2M_1$-Оже-электрон выходит из $M_1$-оболочки при переходе внутреннего электрона с $L_2$ на К-оболочку. Если заполняется вакантное место внутренней оболочки и Оже-электрон эмиттирует с вероятностью $P_0$, вероятность излучения рентгеновского кванта $P_р$ будет равна $1-P_0$. Выход Оже-электронов и рентгеновских лучей соответственно определяются выражениями

$$P_0/(P_0 + P_р) \quad \text{и} \quad P_р/(P_0 + P_р) \qquad (5)$$

Вероятность Оже-процесса велика для легких элементов; с увеличением $Z$ начинает расти вероятность выхода рентгеновских квантов.

Для Оже-электронов характерна малая глубина выхода, которая является функцией энергии Оже-перехода и составляет несколько атомных слоев (1—2 нм) в энергетической области 10—1000 эВ. При выходе с большей глубины Оже-электроны частично теряют свою характеристическую энергию и поглощаются прежде чем доходят до поверхности. Оже-электроны одного и того же элемента различаются по глубине выхода — электроны с более высокой энергией выходят с большей глубины.

### 7.1.5. КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Катодолюминесцентное излучение, возникающее при электронном зондировании, характеризуется значительной плотностью возбужденных состояний в люминофоре. Часть образовавшихся вторичных электронов может рекомбинировать с дырками, при этом излучаются фотоны с длиной волны в диапазоне от инфракрасной до ультрафиолетовой части спектра. Вероятность запасти поглощенную энергию выше для люминофоров с более совершенной кристаллической структурой; для аморфных материалов эта способность невелика. Повышение интенсивности возбуждения также снижает длительность возбужденного состояния. Яркость люминесценции является функцией материала люминофора и интенсивности возбуждения. Выход катодолюминесценции невелик (несколько процентов), так как подавляющая часть энергии зонда расходуется на вторичную электронную эмиссию и разогрев вещества люминофора.

### 7.1.6. ВОЗБУЖДЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

При облучении тонких диэлектрических и полупроводниковых пленок зондом с энергией, достаточной для сквозного прохождения электронов, сопротивление пленок может измениться. Такое явление называется возбужденной проводимостью. За счет ионизации объекта его проводимость возрастает на несколько порядков. Возбужденная проводимость может заметно влиять на выход вторичных электронов уже при энергиях зонда 1—10 кэВ.

## 7.2. МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА

### 7.2.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫХ УСТРОЙСТВ

В результате взаимодействия электронного зонда с веществом возникают различные типы сигналов, изображенные на рис. 7.2, которые могут быть использованы для исследования объекта. В зависимости от регистрируемого сигнала различают следующие основные виды электронно-зондовых устройств: просвечивающие микроскопы и электронографы (упруго отраженные или рассеянные электроны), растровые микроскопы (отраженные, вторичные, поглощенные электроны, катодолюминесценция, возбужденная проводимость), микрорентгеноспектральные анализаторы (рентгеновское излучение), Оже-электронные

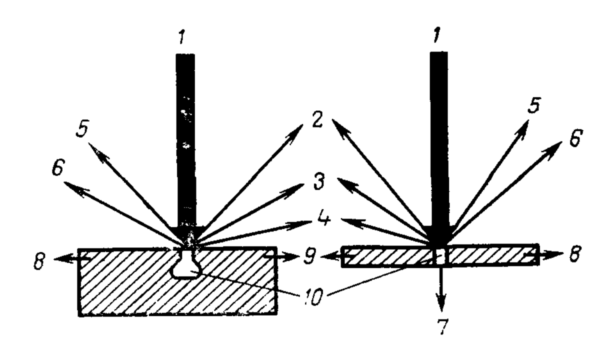



*Рис. 7.2.* Зоны возбуждения и виды сигналов, возникающих при действии электронного зонда на поверхность и на тонкую пленку:

*1* — первичные электроны; *2* — отраженные электроны; *3* — вторичные электроны; *4* — характеристические Оже-электроны; *5* — рентгеновские фотоны; *6* — световые фотоны (катодолюминесценция); *7* — прошедшие электроны; *8* — поглощенные электроны; *9* — электроны, возникшие в результате возбуждения проводимости; *10* — зоны возбуждения сигналов.

спектрометры (характеристические вторичные электроны). Уже есть приборы, регистрирующие одновременно несколько различных сигналов, например просвечивающие и одновременно растровые электронные микроскопы, позволяющие наблюдать дифракцию электронов, а также рентгеновские и электронные характеристические спектры. Имеются комбайны, сочетающие Оже-спектрометр, электронограф электронов низких энергий, растровый микроскоп и другие приборы.

Рассмотрим принципиальную схему электронно-зондового устройства (рис. 7.3). Система включает вакуумированную электронно-оптическую колонну *1* (в ней формируется первичный электронный луч от пушки *2* и размещается объект *7*), детекторы сигналов от объекта *8* с преобразователями и усилителями *10* и устройства отображения *11* (дисплей) совместно с блоком записи *12—14*. При частичной автоматизации процесса зондирования ход измерений может контролироваться командами через телетайпное устройство; более полная автоматизация включает управление измерениями с помощью мини-ЭВМ *15*, на вход которой затем подается кодированная информация об измеренных сигналах, необходимая для дальнейших расчетов.

В электронно-оптической колонне электроны эмиттируют из катода, ускоряются напряжением и фокусируются электронными линзами до диаметра пучка от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Электронный зонд бомбардирует объект в точке, вдоль линии или на определенной площади (что обеспечивается системой развертки луча в растр) и генерирует рассмотренные выше сигналы, преобразуемые детекторами в электрические. В процессе исследования образец может быть подвергнут разнообразным воздействиям: нагреванию, охлаждению, механическим напряжениям, химическим влияниям и др.

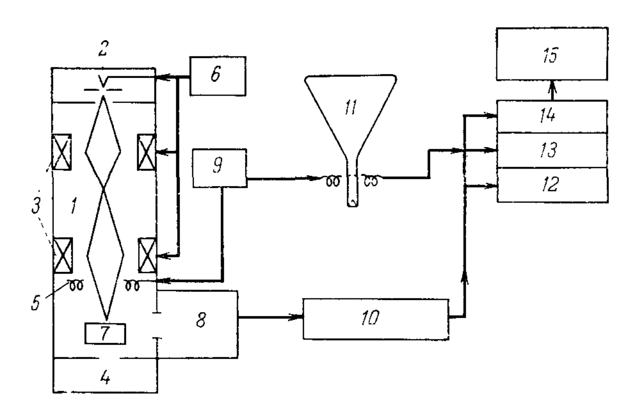



*Рис. 7.3.* Принципиальная схема электронно-зондового устройства:

*1* — вакуумированная электронно-оптическая колонна; *2* — электронная пушка; *3* — электронные линзы, формирующие зонд; *4* — вакуумные насосы; *5* — катушки развертки зонда в растр; *6* — стабилизированное питание пушки и линз; *7* — объект; *8* — детекторы сигналов (рентгеновские спектрометры, анализаторы энергии электронов, детекторы электронов и т. д.); *9* — сканирующее устройство, обеспечивающее синхронный растр на объекте и экране катодно-лучевой трубки; *10* — усилители сигналов; *11* — катодно-лучевая трубка (дисплей); *12* — самописец; *13* — цифропечать; *14* — перфоратор; *15* — электронно-вычислительная машина.

Электронный зонд характеризуется ускоряющим напряжением (энергией), силой тока и ее стабильностью, диаметром пучка. Сила тока связана с диаметром зонда и с яркостью. Диаметр зонда может быть неограниченно мал, если мала сила тока, однако сила тока менее $10^{-12}$ А находится на уровне статистических флуктуаций счета сигналов. Таким образом, уменьшение диаметра зонда и улучшение разрешающей способности электронно-зондового прибора связаны с повышением яркости источника электронов. Наиболее значительное увеличение яркости (на несколько порядков по сравнению с достигаемой термоэмиссионными пушками) получают в электронных пушках с полевой эмиссией.

Область объекта, из которой поступают сигналы, и интенсивность сигналов определяются протяженностью зоны возбуждения и степенью поглощения сигналов объектом. Зона возбуждения зависит от энергии зонда $E$ и среднего атомного номера элементов объекта $Z$. В среднем Оже-электроны эмиттируют из глубины 1—2 нм, вторичные электроны — до 50 нм, отраженные электроны — 0,1—1 мкм, рентгеновские лучи — 0,5—5 мкм, катодолюминесцентное — 1—2 мкм. Эти цифры характеризуют вариации локальности электронного зондирования по глубине. Локальность по поверхности определяется диаметром зонда и в значительной мере объемом зоны возбуждения; лучшие приборы обеспечивают локальность по площади в десятки — сотни нанометров.

### 7.2.2. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (ПЭМ)

С помощью просвечивающего микроскопа исследуют атомную и надатомную структуру субмикронных по толщине пленок и микрорельеф поверхности при использовании реплик. Информацию об атомной структуре дают приборы высокого разрешения (<0,3 нм); она включает сведения о расположении атомов и молекул в элементарной ячейке, изображение кристаллической решетки, дефекты атомного масштаба (вакансии, дислокации). Для исследования надатомной структуры микрокристаллов, зерен, сферолитов, микровключений, а также несовершенств более крупного размера (дефектов упаковки, границ зерен, микротрещин и т. д.) достаточно меньшее разрешение (0,5—1 нм). Оттеняемые металлом реплики дают сведения о топографии исследуемой поверхности с разрешением 2—5 нм.

Просвечивающий микроскоп имеет неподвижный электронный зонд. Изображение формируется при взаимодействии первичного и дифрагированного пучков в плоскости изображения. Электронно-оптическая система микроскопа состоит из электронной пушки и конденсора, формирующих зонд, а также объективной, промежуточной и проекционной линз. Аппаратурное оформление ПЭМ достаточно полно отражено в литературе (см., например, [3, 8, 9]). Объект располагается в фокальной плоскости объектива, его действительное промежуточное изображение создается короткофокусным объективом и переносится на экран проекционными линзами. Рассеянные электроны удаляются апертурной диафрагмой, расположенной вблизи заднего фокуса объектива, с помощью которой создается контрастное изображение.

Наиболее распространенный вид контраста — дифракционный контраст, который имеет место во всех упорядоченных объектах. В кристаллическом веществе электроны рассеиваются в соответствии с законом дифракции и отсекаются апертурной диафрагмой. При этом соответствующая точка изображения выглядит более темной. Контраст между точками изображения определяется разностью интенсивностей дифракционных отражений электронов, прошедших через соответствующие точки объекта.

В аморфных веществах рассеяние электронов происходит по закону поглощения, определяемого массовой толщиной $\mu x$ ($\mu$ — коэффициент поглощения, $x$ — длина рассеяния). Чем больше $\mu x$, тем больше рассеяние, тем меньше освещена данная точка изображения объекта. Этот вид контраста возникает за счет различной массовой толщины.

Разрешение просвечивающего микроскопа определяется в основном сферической и хроматической аберрациями линз, осевым астигматизмом и дифракцией. Хроматическая аберрация устраняется с помощью высокой стабилизации источников питания, астигматизм исправляется дополнительными линзами — стигматорами.



Предельное разрешение микроскопа после исключения хроматических ошибок и астигматизма определяется сферической аберрацией и дифракционными явлениями. Повышение ускоряющего напряжения до 300 кВ вызывает резкое убывание потерь энергии электронов в объекте. Минимальные потери происходят при $E=1\div2$ МэВ; при этом хроматическая аберрация уменьшается как $\Delta E/E$. Существенно повысить разрешение микроскопа можно применяя криогенные линзы, позволяющие уменьшить сферическую аберрацию по сравнению с аберрацией обычных объективов, либо корректируя сферическую аберрацию при помощи дополнительных октупольных элементов линз.

Для усиления контраста и повышения разрешения электронно-микроскопического изображения применяют также зонные диафрагмы, которые отсекают часть волновой поверхности, искаженной сферической аберрацией. Применение зонных диафрагм дает возможность при усилении контраста получить изображение отдельных атомов [10].

В последние годы благодаря применению специальных полюсных наконечников со сферической аберрацией не более 0,7 мм и апертуры объектива $8\cdot10^{-2}$ радиан удалось получить прямое увеличение до $10^6$ и разрешение лучше 0,2 нм [11]. Рекордно высокое разрешение (0,062 нм) было зафиксировано на микроскопе с пушкой с полевой эмиссией [12]. При этом удается визуально наблюдать группы атомов в проекциях элементарных ячеек, нарушения периодичности атомов, дефекты в расположении атомных плоскостей и другие тонкие детали структуры.

### 7.2.3. РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (РЭМ)

Основная информация, получаемая с помощью РЭМ — микроструктура и рельеф поверхности. Изображение поверхности объекта, не требующего (что очень важно!) специального препарирования, может быть получено в отраженных, вторичных или в поглощенных электронах, в режимах катодолюминесценции и возбужденной проводимости, а также в прошедших электронах в случае тонкой пленки. Одной из особенностей РЭМ по сравнению со световой микроскопией является значительная глубина поля изображения. Это вызвано уменьшением апертурного угла линзы объектива, который делается малым, чтобы снизить сферическую аберрацию.

Интенсивность отраженных электронов является функцией атомного номера элемента и угла падения пучка, который зависит от топографии поверхности. Таким образом, контраст изображения отраженных электронов соответствует топографии поверхности и составу объекта. Разделить эти эффекты можно

с помощью двух детекторов, симметрично расположенных по отношению к направлению зонда.

Контраст изображения вторичных электронов обусловлен прежде всего топографией объекта; при этом количество вторичных электронов сильно зависит от угла падения зонда на объект вследствие малой толщины слоя возбуждения. Так как интенсивность вторичной эмиссии зависит от атомного номера элементов, изображение во вторичных электронах также является функцией состава объекта, но зависимость эта слабая вследствие относительно незначительного изменения функции и влияния адсорбции на поверхности.

Интенсивность вторичной эмиссии существенно зависит также от потенциала на поверхности объекта. Положительный знак потенциала препятствует эмиссии, и данная область выглядит темной, отрицательный знак потенциала усиливает эмиссию, и область становится более яркой. Это так называемый контраст напряжения. Поскольку электрические и магнитные поля существенно изменяют потенциал на поверхности, контраст, связанный с этим изменением, может дать информацию о распределении в объекте электрических или магнитных полей.

Принцип РЭМ состоит в том, что каждая точка изображения соответствует во времени определенной точке объекта. Объект и его изображение как бы разложены на множество элементов, которые последовательно вступают в однозначное соответствие путем синхронного сканирования электронного зонда по объекту и электронного луча по экрану катодно-лучевой трубки.

Из каждой точки объекта в результате последовательного перемещения зонда эмиттируют отраженные и вторичные электроны, которые попадают в детектор, способный регистрировать квантовые сигналы. Каждый элемент растра катодно-лучевой трубки модулируется по яркости электронным сигналом от соответствующей точки объекта. В итоге на экране трубки появляется изображение объекта в отраженных или во вторичных электронах либо в иных видах сигналов. Увеличение микроскопа определяется соотношением сторон растров трубки и объекта. Максимальная частота при сканировании соответствует телевизионной, которая позволяет наблюдать динамические процессы, протекающие в объекте, с записью изображения на видеомагнитофон. Поскольку в растровом микроскопе изображение формируется электронной системой, есть возможность варьировать величины переменной и постоянной составляющей тока и, таким образом, усиливать контраст слабоконтрастных объектов.

Каждая точка растра катодно-лучевой трубки может быть модулирована сигналом от объекта не только по яркости, но и по амплитуде ($Y$-модуляция). При этом появляется возможность получать дополнительную информацию и улучшить разрешение. Возможна также цифровая запись контраста изображения с последующими расчетами уровней градации с помощью ЭВМ.

Одним из способов повышения чувствительности РЭМ является цветокодирование изображения. Можно осуществить цветную запись, связывая цветовой оттенок с амплитудой сигнала.

Разрешение изображения в растровом микроскопе зависит от характеристики сигналов и от природы взаимодействия зонда с веществом. Улучшение разрешения идет по пути увеличения яркости источника, что позволяет уменьшить диаметр зонда, оставаясь в разумных пределах интенсивности, а также по пути фильтрации отраженных сигналов. Разрешение на отражение, полученное в современных растровых системах в режиме вторичных электронов, достигает 1,5 нм по точкам.

### 7.2.4. ДРУГИЕ РАЗНОВИДНОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Для решения ряда специальных задач служат разнообразные, но менее распространенные типы электронных микроскопов. Отражательный микроскоп имеет повышенную чувствительность контраста изображения к тонким деталям микрорельефа; при этом исключается контраст по напряжению, что позволяет разделить эти эффекты. Теневая микроскопия применяется для исследования деталей топографии поверхности с разрешением до нескольких десятков нанометров. Эмиссионный микроскоп дает возможность исследовать поверхность твердого тела в широком интервале температур; при этом извлекаются данные о коэффициентах вторичной электронной и ионно-электронной эмиссий. С помощью эмиссионной микроскопии изучают изменение характеристик вещества при фазовых переходах, кинетику твердофазных реакций и другие процессы.

Зеркальный электронный микроскоп является чувствительным индикатором распределения по поверхности микрополей, обусловленных микротопографией и контактной разностью потенциалов.

Более подробное описание специальных электронных микроскопов можно найти в [3].

### 7.2.5. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

Метод электронографии предназначен для проведения структурного анализа тонких пленок (на просвет) или поверхности (на отражение). В большинстве случаев ограничиваются геометрическим аспектом (анализом электронограмм, что дает возможность определить элементарную ячейку, провести фазовый анализ, расшифровать текстуру, установить степень дисперсности и др.), хотя в принципе электронография позволяет анализировать строение тонких слоев вещества вплоть до определения атомных координат, если прибегнуть к рассмотрению интенсивности дифракционных рефлексов.

## Микродифракция

Устройство для дифракции электронов обычно предусмотрено в просвечивающем электронном микроскопе. Если уменьшить фокус промежуточной линзы так, чтобы задняя фокальная плоскость объектива была сфокусирована на экран, на нем появится дифракционная картина просвечиваемой области пленки. Если в фокусе первого промежуточного изображения с помощью селекторной диафрагмы диаметром $D_c$ выделить участок просвечиваемого объекта, равный $D_c/M$ ($M$ — увеличение), остальные электроны, прошедшие через объект, не попадут на конечный экран. Диаметр выбранного для дифракции участка обычно составляет $\sim 1$ мкм.

Микродифракция лежит в основе метода микроэлектронографии, позволяющего провести полный структурный анализ локальных участков тонких слоев.

## Дифракция электронов высоких энергий (ДЭВЭ)

В отличие от микродифракции в электронном микроскопе дифракцию электронов исследуют в специальных приборах — электронографах. Неупруго рассеянные электроны можно отфильтровать электронным фильтром с тормозящим полем. Дифракция от тонких пленок происходит в электронографе «на просвет», от массивных поверхностей — «на отражение». Разрешение электронографа определяется как наименьшая разность межплоскостных расстояний $\Delta d_{мин}$, при котором разделяются максимумы (линии) на электронограмме. Мерой разрешения является $\Delta d_{мин}/d$.

## Дифракция электронов низких энергий (ДЭНЭ)

Поскольку теория структурного анализа поверхности с использованием интенсивностей дифракционных рефлексов, как это делается в рентгеноструктурном анализе или структурной электронографии быстрых электронов, еще далека от завершения, основная часть исследований ограничивается геометрическим анализом дифракции. Однако и эта информация является весьма ценной, так как относится к структуре одного-двух монослоев, включающих подложку и молекулы адсорбатов, а также содержит сведения о микротопографии поверхности — ступенях, изломах и др.

Устройства для дифракции электронов низких энергий включают электронную пушку для получения параллельного моноэнергетического пучка с энергией 20—500 эВ, держатель кристалла с возможностью движения и нагревания в вакууме до $10^{-9}$ Па, а также системы детектирования.

Автоматизация измерений со спиральным движением цилиндра Фарадея и быстрым вращением образца позволяет за-



регистрировать дифракцию за несколько минут. При этом для фиксированного положения детектора можно с большей точностью измерить отношение интенсивности рефлекса к ускоряющему напряжению $I/V$. В ряде систем регистрация дифракции на флуоресцентном экране сочетается с измерением интенсивности цилиндром Фарадея, что, хотя и ведет к усложнению конструкции, значительно повышает информативность исследований.

Рассеяние на двумерной решетке определяет положения и интенсивности дифракционных максимумов. Анализ геометрической картины дифракции дает возможность установить значения межплоскостных расстояний $d_\parallel$ и постоянных решетки $a_\parallel$ для поверхности, исходя из положений максимумов. При перпендикулярном направлении зонда возможные углы дифракции $\theta$ определяются из выражения

$$d_\parallel \sin\theta = n\lambda = n\sqrt{1{,}504/V} \quad (6)$$

где $V$ — ускоряющее напряжение, В; $n$ — порядок дифракции; $d$ и $\lambda$ — межплоскостное расстояние и длина волны излучения, нм.

Переход от вычисленных $d$ к $a$ совершается по известным кристаллографическим формулам [9]. Постоянные решетки, как правило, совпадают со значениями $a$ для массивных объектов с точностью до 3—5%. Однако при этом не исключается возможность изменений периодов решетки поверхности (релаксация) и ее симметрии (реконструкция). Известны также многочисленные примеры дифракционных картин от поверхности с дополнительными рефлексами, указывающими на различные типы сверхструктур [19].

Межплоскостные расстояния, перпендикулярные к поверхности, $d_\perp$, и постоянные решетки $a_\perp$ определяют из положений максимумов $I/V$. Так как первичные электроны проникают в объект на определенную глубину, а реальная поверхностная структура не является строго двумерной, интенсивности дифракции зависят также от периодичности, нормальной к поверхности, и ускоряющего напряжения $V$.

В кинематическом приближении энергия $n$-го дифрагированного пучка, равная по величине ускоряющему напряжению $V_n$, составляет

$$V_n = \frac{1{,}504 n^2}{4 d_\perp^2 \sin^2\theta} - \frac{V_0}{\sin^2\theta} \quad (7)$$

где $n$ — порядок дифракции, $V_0$ — «внутренний потенциал» объекта; $d_\perp$ — межплоскостное расстояние, нм.

Зависимость $V_n$ от $n^2$ должна быть линейной; из наклона прямой находят $d_\perp$. Релаксация $d_\perp$ ($a_\perp$) может составлять несколько процентов, однако к этим данным следует относиться с достаточной осторожностью, так как без учета динамического характера рассеяния их однозначная интерпретация затруднительна.

### Дифракция быстрых электронов в сверхвысоком вакууме

В работе [14] показано, что применение электронной пушки с тонким фокусом в условиях сверхвысокого вакуума дает возможность получать на сферическом экране новые типы электронограмм на отражение с резкими и яркими дополнительными рефлексами, свидетельствующими о поверхностных сверхструктурах. По оценкам [14], этот метод повышает точность измерения сверхструктурных пятен по сравнению с ДЭНЭ на три порядка, так как диаметр электронного пучка становится на порядок меньше, а геометрическое разрешение также на порядок возрастает.

При изменении угла скольжения зонда может быть получена информация о структуре объекта по глубине. Дифракция от зонда, падающего под небольшим углом, отражает строение поверхностного слоя, тогда как увеличение угла падения вызывает появление рефлексов, соответствующих структуре более глубоких слоев.

Важной особенностью метода дифракции быстрых электронов на отражение является преимущественно кинематический характер рассеяния, что позволяет более надежно использовать рефлексы на электронограммах для оценки интенсивности.

Из других достоинств рассматриваемого метода следует указать на стабильность зонда по отношению к магнитным полям, возможность проводить исследования *in situ* (например, осуществлять нагревание объекта до 1300°С), а также изучать структуру поверхности текстурированных, поликристаллических и даже аморфных образцов.

## 7.2.6. РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Рентгеновское излучение, возбужденное электронным зондом, дает характеристические спектры, присущие каждому элементу периодической системы, начиная с Li, элементы детектируются по *K*-, *L*- и *M*-сериям. Основное назначение микрорентгеноспектрального анализа (МРА) — определение химического состава поверхностных микрослоев. В то же время высокоразрешающими спектрометрами могут быть зафиксированы небольшие отклонения линий спектра от нормальных положений (химические сдвиги), вызываемые изменением химической связи атомов, что используется для определения, например, эффективных зарядов атомов объекта. В оптимальных условиях МРА позволяет обнаружить следы элемента до $10^{-4}\%$ (масс.) или до $10^{-16}$—$10^{-17}$ г вещества.

Для количественного анализа интенсивность аналитической линии элемента за вычетом фона сравнивают с интенсивностью линии эталона (чистого элемента или вещества с точно известным составом) и далее вводят ряд поправок [2, 6, 16, 17]. Погрешность количественных измерений составляет около 2% от



определяемой концентрации. Локальность анализа по объему составляет несколько кубических микрометров. Анализируемый участок поверхности выбирают, наблюдая изображение объекта в лучах видимого света или во вторичных, отраженных или поглощенных электронах.

Кроме анализа в точке растровая система обычно позволяет получить распределение интенсивности излучения данного элемента вдоль выбранного направления и на участке поверхности. Сигнал от детектора рентгеновского излучения модулирует по яркости луч на катодной трубке, который движется синхронно с зондом, создающим растр на объекте. Таким образом, формируется изображение поверхности в рентгеновских лучах, показывающее распределение и приблизительную концентрацию исследуемого элемента.

Рентгеновская спектроскопия тонких пленок имеет свои особенности [5, 7, 18]. При попадании электронов зонда на тонкий слой атомы пленки излучают энергию, имеющую интенсивность

$$I \approx \frac{Z^2 n_e N}{E m_e} \qquad (8)$$

где $Z$ — атомный номер; $n_e$ — число электронов зонда, $N$ — число атомов пленки; $E$ — энергия зонда; $m_e$ — масса электрона.

Различие между тонким и массивным объектом состоит в том, что излучение, выходящее из толстого слоя, поглощается тем сильнее, чем больше его длина волны. Интенсивность энергии непрерывного спектра массивного объекта составляет

$$I \approx \frac{Z(\lambda - \lambda_{мин})}{\lambda_{мин}\lambda^2} \qquad (9)$$

где $\lambda_{мин}$ — длина волны, соответствующая коротковолновому краю.

Показатель степени $Z$ здесь меньше по сравнению с таковым для пленки, что определяется количеством поглощающих атомов в тонкой пленке (на 1 см$^2$) и в массивном объекте (на 1 см$^3$).

Интенсивность рентгеновского излучения тонких объектов пропорциональна массе вещества, облучаемого зондом. Для пленок с массовой толщиной менее 1 мг/см$^2$ зависимость интенсивности линий от толщины объекта линейна для разных значений энергии зонда. Если в массивных образцах область возбуждения значительно превышает диаметр зонда, то в тонких пленках эта область и диаметр зонда имеют один порядок (см. рис. 7.2). В тонком слое размер зоны взаимодействия электронного пучка с веществом соизмерим с диаметром зонда. Таким образом, локальность анализа тонкой пленки определяется возможностью фокусировки зонда. В пленке на подложке локальность по поверхности ухудшается за счет отражения

электронов от подложки и увеличения области возбуждения рентгеновского излучения в пленке.

### 7.2.7. ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ОЭС)

ОЭС служит главным образом для анализа химического состава поверхности, но в отличие от МРА исследует нанослои. Электронный зонд является наиболее удобным средством возбуждения Оже-электронов и позволяет получить область возбуждения с диаметром до 1 мкм.

Глубина выхода Оже-электронов является функцией их энергии и в меньшей степени зависит от природы вещества. Так как энергия зонда обычно по крайней мере в три раза превышает энергию рождения Оже-электронов, глубина выхода определяется не областью возбуждения, а средней длиной свободного пробега электронов. Экспериментальные данные различных авторов, собранные в [13], показывают, что длина пробега, а следовательно, и глубина выхода составляют от 0,4 до 4 нм для всех элементов.

Поскольку сечение ионизации атомов для электронных столкновений лежит в пределах $10^{-20}$ см$^2$ и слабо зависит от энергии зонда, такой тип возбуждения обеспечивает ОЭС высокую чувствительность. Недостатком является относительно высокий фон, для уменьшения которого приходится фиксировать не сам сигнал тока Оже-электронов, а производную от этого сигнала. Вторичная ионизация за счет отраженных электронов также влияет на ток Оже-электронов и усложняет количественную интерпретацию.

Наиболее удачная конструкция Оже-спектрометра, использующая для детектирования Оже-электронов в качестве анализатора цилиндрическое зеркало, предложена в [15]. Объект облучают электронным зондом, направление которого по отношению к поверхности может меняться. При нормальном падении пучка электронную пушку устанавливают внутри анализатора. Полный спектр, заключенный в интервале 0—1000 эВ, достаточно быстро изображается на дисплее и может быть записан самописцем. Чувствительность Оже-спектрометрического анализа, проведенного на установке с цилиндрическим зеркалом, выше 0,1% монослоя.

Объектами ОЭС могут служить любые твердые тела, монокристаллы или поликристаллы. Так как метод ОЭС весьма чувствителен к поверхностным загрязнениям, вакуум в системе должен быть выше $10^{-7}$ Па. Гладкая плоская поверхность улучшает качество спектров. Для плохопроводящих объектов необходимо произвести достаточное количество носителей, чтобы компенсировать избыточный заряд.

Важным фактором является зависимость тока Оже-электронов от угла падения зонда. Выход эмиссии Оже-электронов (и,



*Таблица 7.1. Электронно-зондовые приборы и их возможности*

| Тип прибора | Источник информации | Характер информации | Пространственное разрешение и другие параметры |
|---|---|---|---|
| | Электронные микроскопы | | |
| Просвечивающий с микродифракцией | Прошедшие упруго рассеянные электроны | Атомная структура (параметры ячейки, координаты атомов, межплоскостные расстояния). Микроструктура. Микрорельеф. Дефекты — вакансии, дислокации, дефекты упаковки, границы, трещины и др. Структура фаз. Толщина пленок | До 0,1 нм |
| Растровый | Отраженные, вторичные, поглощенные электроны, катодолюминесценция, возбужденная проводимость | Микрорельеф. Микроструктура. Электрические и магнитные поля, полупроводниковые переходы Качественный химический состав. Динамика процессов Толщина пленок | До 1,5 нм на отражение, до 0,3 нм на просвет |
| Отражательный | Отраженные упруго и неупруго рассеянные электроны | Микрорельеф Микроструктура | До 10 нм |
| Эмиссионный | Вторичные электроны | Микрорельеф. Качественный химический состав. | До 15 нм |
| Теневой | Прошедшие упруго и неупруго рассеянные электроны | Микрорельеф. Микроструктура | Десятые доли микрометра |
| Зеркальный | Отраженные электроны | Микрорельеф. Электрический и магнитный рельеф поверхности | 10—80 нм |
| Электронографы высоких и низких энергий | Прошедшие или отраженные упруго рассеянные электроны | Атомная структура (параметры ячейки, координаты атомов) Структура фаз. Дисперсность частиц Тонкая топография поверхности (ступени, изломы, фасетки и др.) | Для электронографии высоких энергий разрешение по межплоскостным расстояниям до 0,2% |
| | Электронные и рентгеновские спектрометры с электронным возбуждением | | |
| Оже-электронный спектрометр | Характеристические вторичные Оже-электроны | Качественный и количественный химический состав | Предел обнаружения $10^{-15}$ г. Ло- |

*Продолжение*

| Тип прибора | Источник информации | Характер информации | Пространственное разрешение и другие параметры |
|---|---|---|---|
| | | Химическое состояние атомов. Толщина пленок | кальность по площади до 1 $мкм^2$, по глубине до 1 нм |
| Микрорентгено-спектральный анализатор | Характеристические рентгеновские фотоны | Качественный и количественный химический состав<br>Химическое состояние атомов. Толщина пленок | Предел обнаружения $10^{17}$ г<br>Локальность до 1 $мкм^3$ |

таким образом, чувствительность) из самого верхнего атомного слоя сильно возрастает по сравнению с выходом из глубины, если угол между направлением зонда и поверхностью уменьшается. Это связано с тем, что при малых углах падения зонд не проникает в глубь объекта, а скользит по поверхности.

Проблема количественного анализа в ОЭС достаточно сложна, и, несмотря на заметный прогресс, наблюдаемый в последние годы, еще далека от разрешения. Наиболее простым является количественный анализ, проводимый путем калибрования по независимому методу — ДЭНЭ, эллипсометрии, радиоактивной индикации и др. Калибрование интенсивности пика сигнала Оже-электронов можно осуществить путем дозированной вакуумной конденсации анализируемого вещества на подложку.

Среди других методов количественного анализа в ОЭС наибольшее распространение получил метод факторов относительной элементной чувствительности, учитывающий влияние матрицы на данный вид атомов [19—30].

Применение ионного распыления поверхности объекта и реализация благодаря этому послойного анализа значительно расширяют возможности ОЭС. Последовательное удаление слоев осуществляется с помощью ионной пушки, в качестве рабочего газа обычно применяются аргон, неон, ксенон. Распыление производится на площади в несколько квадратных мм, а возбуждение Оже-электронов — в центре кратера в области $\sim 10^{-4}$ $мм^2$. Распределение по толщине слоя амплитуды производной сигнала Оже-электронов, пропорционального концентрациям элементов, дает ценную информацию о составе и характере поверхностных и промежуточных слоев, возникающих в процессе роста, в результате поверхностных реакций и др. Если толщина распыляемого слоя известна, можно определить скорость распыления.

Наблюдение химических сдвигов спектральных линий переходов Оже-электронов и изменение формы спектров позволяет



установить эффективные заряды атомов и тип химической связи. Если из эксперимента удается получить истинную форму спектра (например, методами, предложенными в [31, 32], то определяется плотность состояний в валентной зоне.

Модификацией метода является Оже-микроскопия: сканирование зондом поверхности и запись распределения тока Оже-электронов. Пока разрешение Оже-электронной микроскопии еще невелико, но наблюдается довольно быстрый прогресс.

Разновидности приборов для электронного зондирования и их основные возможности указаны в табл. 7.1.

## 7.3. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫХ МЕТОДОВ

### 7.3.1. КАТАЛИЗ

Каталитические свойства тесно связаны со структурой и химическим составом поверхности и могут изменяться под влиянием процессов, определяющих атомно-электронное строение и состав поверхностного слоя. В работе [33] методами ОЭС и ДЭНЭ совместно с масс-спектрометрией остаточных газов была изучена кинетика окисления CO на поверхности (110) платины. В разных температурных интервалах механизмы каталитического действия оказались различными. При температуре поверхности Pt между 100 и 200 °C молекулы CO находятся в адсорбированном виде и не окисляются, несмотря на адсорбцию кислорода. При повышенных температурах реакция окисления CO происходит достаточно быстро.

Исследования катализаторов на основе Pt методом ОЭС показали [34], что после полировки и химического травления на исходной поверхности катализатора все же содержится несколько атомных слоев углерода и серы. Эти элементы удаляются только при длительном прогревании, отжиге в кислороде при низких давлениях либо при ионной бомбардировке. На чистой поверхности Pt в отличие от исходной поверхности имеется только незначительное количество кислорода, что делает ее инертной к внешним атмосферным загрязнениям.

Различия химического состава на поверхности катализатора и в глубине установлены методом ОЭС [35]. Фольга сплава Au—Ni в равновесных условиях при высоких температурах содержит на поверхности слой, обогащенный Ni. Концентрация Ni возрастает при хемосорбции водорода или кислорода, так как вследствие образования связей Ni—O, Ni—H более сильных, чем связи Au—O, Au—H, происходит дополнительная диффузия Ni к поверхности.

Медные катализаторы, часто применяемые в процессах дигидрогенизации и окисления, содержат в качестве примеси свинец. Методом ОЭС установлено [36], что причиной плохого качества некоторых образцов катализатора является диффузия свинца к поверхности (концентрация свинца в поверхностном

слое может втрое превышать его содержание на поверхности катализаторов хорошего качества).

Процессы адсорбции — десорбции и реакции ассоциации — дисоциации между адсорбированными частицами на поверхности твердого тела играют большую роль в гетерогенном катализе. Концепция активных центров в гетерогенном катализе связывает каталитическую активность со структурными особенностями поверхности катализатора. Например, на каталитическую активность могут оказывать влияние ступени и изломы (регистрируемые методами ДЭНЭ и ПЭМ) [37]. В работах [38, 39] исследованы реакции обмена водород — дейтерий на гладкой и ступенчатой поверхностях платины. Показано, что на ступенчатой поверхности Pt [грань (111)], облучаемой потоком водорода, образуются (в отличие от гладкой) и масс-спектрометрически детектируются молекулы HD. Установлено, что ступенчатая поверхность увеличивает выход молекул HD на четыре порядка по сравнению с достигаемым на гладкой поверхности и что ступени являются промоторами адсорбции и диссоциации молекул $H_2$ и $D_2$.

Влияние ступеней на различных металлических поверхностях на реакции диссоциации монооксида углерода отмечено в [40—42]. Найдено, что упорядочение углеродсодержащих арсорбатов также зависит от наличия на поверхности ступеней, и особенно изломов [43].

Таким образом, исследования реальной структуры поверхности приобрели важное значение в катализе; основным методом этих исследований является электронное зондирование — ДЭНЭ и ПЭМ. По данным ДЭНЭ устанавливают ориентацию и высоту ступеней, а также ширину террас. Динамику роста и движения ступеней изучают методом ПЭМ с применением реплик. Методика исследования ступенчатых поверхностей и основные результаты описаны в монографии [44].

До сих пор речь шла о нанослоях. Однако исследование приповерхностных микрослоев и тонких пленок также играет важную роль в катализе. Например, поиск новых материалов для электродов, применяемых в промышленности, привел к созданию перспективных электрокаталитических оксидов сложного состава. Установление зависимости электрокаталитической активности от микроструктуры и химического состава слоев с частицами размером $\sim 50$ нм может быть успешно выполнено методами электронного зонда. Примером комплексных исследований методами ПЭМ, РЭМ, МРА и микродифракции слоев электрокаталитического оксида $Sr_{0,3}La_{0,7}MnO_3$ служит работа [45]. С помощью методов ПЭМ и РЭМ изучена микроструктура продукта, синтезированного в различных условиях. Были обнаружены поликристаллические пластины толщиной в один слой кристаллитов. Отдельные зерна с диаметром 50 нм были изучены методом просвечивающей высокоразрешающей РЭМ. Удалось установить различие двух партий одного продукта в зависимости



от условий приготовления, что позволило оптимизировать технологию синтеза катализатора с высокоразвитой поверхностью. Применение метода МРА на просвет дало возможность оценить степень гомогенности слоя катализатора по Sr, La, Mn. При этом обнаружены изменения основного состава, а также микропримеси Ca и Si, характерные для некоторых технологических вариантов. Электронная микродифракция подтвердила наличие перовскитовой структуры отдельных кристаллитов тонкого слоя.

### 7.3.2. КОРРОЗИЯ

Коррозионные процессы всегда начинаются на границе раздела фаз и зависят от структуры, состава и свойств поверхностей. Метод ОЭС был использован для изучения окисления на воздухе нержавеющей стали и сплава инконеля при разных температурах [46, 47]. Послойный Оже-электронный анализ показал, что при $t < 200$°C в тонком приповерхностном слое образуются оксиды железа, при более высоких температурах происходит преимущественное окисление хрома. Обогащенные хромом оксиды на поверхности сплавов термодинамически более устойчивы, если не происходит ограничения миграции Cr к поверхности из-за недостаточной термоактивации.

Количественные оценки химического состава поверхности сплавов Fe—Cr при окислении сделаны в работе [48]. Обнаруженная разница между составом окисленной при различных температурах поверхности, которая обогащается хромом, и составом сплава на глубине объясняется в рамках нескольких механизмов, каждый из которых играет определенную роль в зависимости от температуры и условий равновесия. Эти механизмы основаны на различии для Fe и Cr сродства к кислороду, скорости диффузии в сплаве на поверхности и на глубине, а также на некоторых других параметрах. Используя грани (100) и (110) монокристаллов сплава $Fe_{0,84}Cr_{0,16}$ и чистых эталонов Fe и Cr, авторы показали, что точность Оже-электронного анализа поверхности (несколько атомных слоев) составляет 4% для Cr и 5% для Fe.

Еще более детально механизм окисления и структурные изменения на поверхности сплава $Fe_{0.84}Cr_{0.16}$ были изучены с помощью методов ОЭС и ДЭНЭ в [49]. Взаимодействие начинается с реакции окисления Cr на поверхности, затем за слоем оксида хрома происходит окисление железа. Симметрия и параметры решетки оксидов, которые растут эпитаксиально на грани (100), сопоставлены с составом поверхности. При снижении отношения Cr/Fe образуются поверхностные оксидные слои со структурой типа шпинели.

Для определения примесей, сегрегирующих по поверхности границ зерен в сплавах на основе железа различных марок, применялся метод ОЭС к исследованию разломов, сделанных по межзеренным границам. В работе [50] исследовалось рас-

пределение сегрегировавших примесей по поверхности излома стали. Было установлено, что фосфор сегрегирует равномерно по всем границам, а никель и сурьма только по определенным микрограням. Это свидетельствует о сильной зависимости сегрегации от структуры и энергии границ зерен. В свою очередь, существует прямая связь между степенью сегрегации примесей и охрупчиванием материала.

Для прямых измерений поверхностной активности примесей Si, Sn и S на границах зерна Fe методом ОЭС изучалась сегрегация этих примесей по границам зерен Fe [51]. Отношения концентраций на поверхности к объемным равны соответственно 3, 467 и $10^4$ и обратны максимальной растворимости в твердом состоянии. Применению ОЭС в коррозионных исследованиях посвящен также обзор [52].

Пример использования методов РЭМ и МРА на просвет для анализа карбидных включений в пленках хромоникелевой аустенитной стали приведен в [5, с. 231]. Вокруг карбидных частиц удалось выявить наличие зон, обогащенных Ni и обедненных Cr. Анализ карбидных микрофаз в пленках показал содержание Cr — 53% и Fe — 26%. Концентрация углерода в карбиде составила ~20%, что соответствует формуле $M_{23}C_6$.

### 7.3.3. АДСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ

Для исследований процессов адсорбции и десорбции чаще всего применяются методы ДЭНЭ и ОЭС, если при облучении электронным зондом можно пренебречь эффектами электронно-стимулированной десорбции и диссоциации. Для снижения этих эффектов необходимо уменьшить энергию и плотность тока зонда. Степень покрытия поверхности адсорбатом контролируется методом ОЭС с калибровкой методом ДЭНЭ. В работе [53] степень покрытия поверхности (100) газообразным Xe определяли по амплитуде пика Оже-электронного сигнала Xe и изменению работы выхода. Коэффициент аккомодации Xe на грани (100) Pd приблизительно равен единице до образования монослоя, а затем резко снижается до нуля.

Различные примеры исследований адсорбции и десорбции газов на твердотельных поверхностях методами ОЭС и ДЭНЭ можно найти в [54—56], других элементов — в [57—59].

### 7.3.4. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕХНИКА

Рассмотренные в этом разделе методы используют для изучения структуры и химического состава тонких пленок и поверхности оксидных материалов, применяемых в электронной технике и смежных областях.

В работах [60—63] методом ПЭМ, ДЭВЭ, МРА, а также методом микродифракции исследовали атомное строение неупорядоченных тонких пленок $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$. С помощью Фурье-анализа картин дифракции и микрофотографий высокого разрешения установлено, что пленки состоят из «псевдозерен» размером 1—3 нм, в которых сохраняется дефектный структурный мотив исходного вещества и аморфной матрицы — межзеренной прослойки.

В сегнетоэлектрических пленках с высоким структурным порядком (например, в монокристаллических тонких пластинках, полученных методом скола) микроэлектронография (микродифракция быстрых электронов) и ДЭВЭ дали возможность провести полный структурный анализ вплоть до определения координат атомов в элементарных ячейках. Такие исследования были выполнены для тонких слоев ряда сложных оксидов типа $BaTiO_3(BaO \cdot TiO_2)$ со структурой перовскита [64]. Обнаружены атомные смещения величиной в тысячные — сотые доли нанометра, которые ответственны за особые диэлектрические свойства, наблюдающиеся у этих материалов.

Методами ПЭМ, РЭМ, МРА, ОЭС, ДЭВЭ исследованы процессы структурного упорядочения и эпитаксии пленок сегнетоэлектрических сложных оксидов $BaTiO_3$ на $BaTiO_3$, $BaTiO_3$ на $SrTiO_3$, $SrTiO_3$ на $SrTiO_3$ [65—69]. Изучены морфология и кристаллографические характеристики мозаичных блоков, растущих при эпитаксии. Методом ОЭС установлено, что основной слой пленок отвечает стехиометрии исходных соединений, а поверхностный слой толщиной в единицы — десятки нанометра имеет нарушенную стехиометрию (рис. 7.4).

Метод МРА был применен для определения степени кислородного дефицита $x$ на поверхности кристаллов $BaTiO_{3\ x}$, возникающего в восстановительных условиях выращивания [70]. Оказалось, что увеличение проводимости кристаллов на несколько порядков и сильное изменение цвета поверхности кристаллов (вызванные появлением пар $Ti^{3+}$ — вакансия кислорода и электронным обменом $Ti^{3+} \rightleftarrows Ti^{4+}$) возникает уже при $x = 0{,}03 \pm 0{,}01$. Метод РЭМ использовали для оптимизации технологии синтеза седиментированных пленок германата свинца и ниобата лития [71]. До спекания седиментаты представляют собой рыхлую упаковку частиц; после спекания и последующей рекристаллизации они трансформируются в ограненные кристаллиты, расположенные в монокристаллической матрице. Подбирая условия, можно получить монокристаллические мозаичные пленки с хорошо выраженными сегнето- и пироэлектрическими свойствами.

Доменную структуру поверхностного слоя и пленок сегнетоэлектрических оксидов изучали методами ПЭМ и РЭМ, а также в зеркальном электронном микроскопе. Были обнаружены различные типы сегнетоэлектрических доменов, исследована тонкая структура доменных границ, установлены ориентации векторов спонтанной поляризации. Обзор результатов этих исследований приведен в монографии [7].

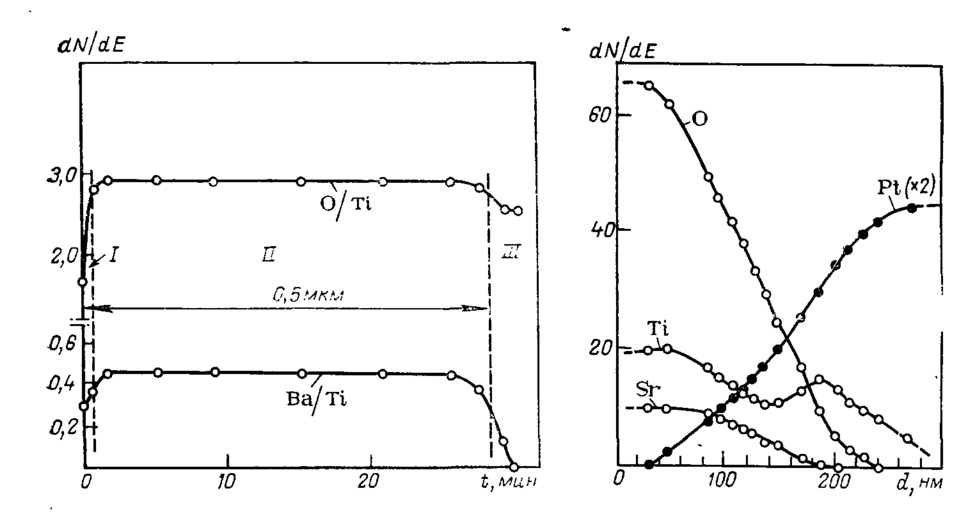



*Рис. 7.4.* Зависимость отношений $dN/dE$ сигналов Оже-электронов кислород/титан и барий/титан от времени ионного распыления (или толщины распыленного слоя) для разных слоев эпитаксиальной пленки $BaTiO_3$ на $SiTiO_3$:
*I* — поверхностный; *II* — основной; *III* — область подложки $SrTiO_3$. Эталонные значения отношений (монокристалл $BaTiO_3$): O/Ti=2,8±0,1, Ba/Ti=0,46±0,02.

*Рис. 7.5.* Зависимость амплитуды $dN/dE$ сигналов Оже-электронов от глубины $d$ промежуточного слоя пленки $SrTiO_3$, полученной на платине при 950 °С.

Структуру поверхности кристаллов $BaTiO_3$ изучали методом ДЭНЭ в [72]. Сверхпериодичность, возникающую на поверхности оксидов после отжига при высоких температурах, авторы связывали с упорядочением поверхностных вакансий кислорода.

Поверхностные микрослои эффективно исследуют методом РЭМ после травления поверхности ионным пучком. В работах [73, 79] после облучения поверхности кристаллов $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ ионами Ar с энергией до 3 кэВ были обнаружены различные типы микрорельефа: «рябь», малоугловые границы блоков кристалла, следы дислокаций, террасы роста.

Для контроля локальной композиции микрослоев вакуумно конденсированных оксидных пленок титанатов бария и стронция применили методы МРА и РЭМ [74]. Были идентифицированы все нестехиометрические фазы, образующиеся в различных условиях конденсации, и установлена связь локальной нестехиометрии с условиями синтеза, в результате чего была оптимизирована технология приготовления сегнетоэлектрических пленок.

Метод ОЭС все чаще применяют для изучения химического состава поверхности сложных оксидов. В [75] исследовали пленки твердых растворов $PbZrO_3$—$PbTiO_3$ и привели количественные оценки композиции по Pb, Ti, Zr, O. Серия работ [65, 76—78] посвящена исследованиям методом послойного Оже-спектрометрического анализа промежуточных слоев пленка — подложка, формирующихся в конденсатах сложных оксидов при высокотемпературном осаждении на каталитически активных подложках. На рис. 7.5 показан концентрационный профиль промежуточного слоя металлического Ti и $TiO_x$ в пленке $SrTiO_3$ на платиновой подложке.

Обзор большого числа работ по качественному и количественному анализу химического состава методом послойной ОЭС пленок материалов, применяемых в интегральных схемах (кремний, тантал, их оксиды), сделан в обзоре Морабито и Льюиса (см. [1], с. 342).

* * *

Электронное зондирование является почти идеальным способом комплексного исследования поверхности и тонких пленок. Атомно-электронная структура, микроструктура и химический состав, определяющие свойства вещества, — таков диапазон характеристик, получаемый от слоев толщиной от 1 нм до 10 мкм. Сочетание наглядной и аналитической информации, высокие чувствительность и локальность по площади и глубине, простота и дешевизна источников электронных пучков ставят электронно-зондовые методы вне конкуренции.

## 7.4. ЛИТЕРАТУРА


1. **Венер Г., Лихтман Д., Бак Т. и др.** Методы анализа поверхностей/ /Под ред. А. Зандерны. Пер. с англ./Под ред. В. В. Кораблева, Н. Н. Петрова. М., Мир, 1979. 582 с.
2. Практическая растровая электронная микроскопия. **Гоулдстейн Дж., Ньюбэри Дж., Яковиц Х. и др.** Пер. с англ./Под ред. В. И. Петрова. М., Мир, 1978. 656 с.
3. **Деркач В. П., Кияшко Г. Ф., Кухарчук Н. С.** Электронно-зондовые устройства. Киев, Наукова думка, 1974. 267 с.
4. **Шульман А. Р., Фридрихов С. А.** Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М., Наука, 1977. 552 с.
5. **Васичев Б. Н.** Электронно-зондовый микроанализ тонких плеиок. М., Металлургия, 1977. 240 с.
6. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа. Сб. статей. Пер. с англ./Под ред. И. Б. Боровского. М., Наука, 1973. 311 с.
7. **Томашпольский Ю. Я.** Электронное зондирование сложных окислов металлов. М., Металлургия, 1981. 180 с.
8. **Лейзеганг З.** Электронная микроскопия. Пер. с нем./Под ред. Г. В. Дер-Шварца. М., Издатинлит, 1960. 240 с.
9. **Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др.** Электронная микроскопия тонких кристаллов. Пер. с англ./ Под ред. Л. М. Утевского. М., Мир, 1968. 574 с.
10. **Langer R., Hoppe W.** — Optik, 1966—1967, v. 24, № 5, p. 470—475.
11. **Bursill L. A. e. a.** — JEOL News, 1977, v. 15, № 2, p. 5—10.
12. **Matsuda T., Tonomura A., Komodo T.** — J. Appl. Phys. Japan, 1978, v. 17, № 11, p. 2073—2075.
13. **Ertl G., Kuppers J.** Low energy electron and Surface Chemistry. Weinheim, Eds. G. Giesler, 1974. 251 p.
14. **Ino S.-J.** Appl. Phys. Japan, 1977, v. 16, № 6, p. 891—908.
15. **Palmberg P. W., Bohn G. K., Tracy J. C.** — Appl. Phys. Lett., 1969, v. 15, p. 254—256.
16. Локальные методы анализа мате-

риалов/Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф., Жуков А. А. и др. М., Металлургия, 1973. 296 с.
17. Электронно-зондовый микроанализ. Сб. статей. Пер. с англ./Под ред. И. Б. Боровского. М., Мир, 1974, 200 с.
18. Смирнов В. Н. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., СКБ рентгеновской аппаратуры, 1975, вып. 17, с. 204—205.
19. Pons F., Le Hericy J., Langeron J. P. — Surf. Sci., 1978, v. 69, p. 547—580.
20. Fujuwara F. e. a. — Ibid., 1976, v. 61, p. 435—442.
21. Chang C. C. — Ibid., 1975, v. 49, p. 9—14.
22. Janssen A. P., Harland C. J., Venable J. A. — Ibid., 1977, v. 62, p. 277—280.
23. Seah M. P. — Ibid., 1972, v. 32, p. 703—706.
24. Shimizu H., Ono M., Nakayama K. — Ibid., 1973, v. 36, p. 817—821.
25. West L. A. — J. Vac. Sci. Technol., 1976, v. 13, p. 198—202.
26. Mathieu H. J., Landolt D. — Surf. Sci., 1975, v. 53, p. 228—233.
27. Narusawa T., Satake T., Komiya S. — J. Vac. Sci. Technol., 1976, v. 13, p. 514—520.
28. Hall P. M., Morabito J. M. — Surf. Sci., 1977, v. 67, p. 373—392.
29. Hall P. M., Morabito J. M. — Ibid., v. 62, p. 1—20.
30. Joshi A., Davis L. E., Palmberg P. W. — In: Methods of Surface Analysis. Amsterdam, Elsevier, 1975, p. 159—222.
31. Mularie W. M., Rusch T. W. — Surf. Sci., 1970, v. 19, p. 469—473.
32. Mularie W. M., Peria W. T. — Ibid., 1971, v. 26, p. 125—141.
33. Bonzel H. P., Ku P. — J. Vac. Sci. Technol., 1972, v. 9, p. 663—666.
34. Somorjai G. A. — Catal. Rev., 1972, v. 7, p. 87—92.
35. Williams F. L., Boudart M. — J. Catal., 1973, v. 30, p. 438—445.
36. Bhasin M. M. — Ibid., 1974, v. 34, p. 356—360.
37. Wagner H. — In: Solid Surface Physics. Berlin, etc., Springer Verlag, 1979, p. 151—221.
38. Bernasek S. L., Siekhous W. I., Somorjai G. A. — Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 1202—1204.
39. Bernasek S. L., Somorjai G. A. — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3149—3153.
40. Erley W., Wagner H. — Surf. Sci., 1978, v. 74, p. 333—337.
41. Broden G. e. a. — Ibid., 1976, v. 59, p. 593—598.
42. Housley M. e. a. — Ibid., 1977, v. 68, p. 277—280.
43. Baron K., Blakely D. W., Somorjai G. A. — Ibid., 1974, v. 41, p. 45—50.
44. Holzl J., Schulte F. K., Wagner H. — In [37], p. 224.
45. Dalgleish B. J., Ibe K. — JEOL News, 1979, E17, № 2, p. 19—23.
46. Stodart C. T., Hondros E. D. — Nat. Phys. Sci., 1972, v. 237, p. 90—93.
47. Betz G. e. a. — J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 5312—5316.
48. Leygraf C. e. a. — Surf. Sci., 1974, v. 46, № 1, p. 157—176.
49. Leygraf C., Hultquist G., Ekelund S. — Ibid., 1975, v. 51, p. 409—432.
50. Joshi A. — Scr. Met., 1975, v. 9, p. 251—255.
51. Hondros E. D., Seah M. P. — Ibid., 1972, v. 6, p. 1007—1015.
52. Kolotyrkin Ya. M. — J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1977, v. 2, p. 121—134.
53. Palmberg P. W. — Surf. Sci., 1971, v. 25, p. 598—610.
54. Musket R. G., Ferrant J. — J. Vac. Sci. Technol., 1970, v. 7, p. 14—20.
55. Farell H. H., Isaaks H. S., Strongin M. — Surf. Sci., 1973, v. 31, p. 31—35.
56. Joshi A., Strongin M. — Scr. Met., 1974, v. 8, p. 413—417.
57. Thomas S., Haas T. W. — J. Vac. Sci. Technol., 1972, v. 9, p. 840—845.
58. Bauer E. e. a. — J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 5164—5170.
59. Davis L. E., Levenson L. L., Melles J. J. — J. Cryst. Growth., 1972, v. 17, p. 354—358.
60. Томашпольский Ю. Я. — Изв. АН СССР, Сер. неорг. матер., 1974, т. 10, № 2, с. 283—286; № 11, с. 2009—2012.
61. Tomashpolsky Yu. Ya. — Ferroelectrics, 1974, v. 7, № 1—4, p. 253—255.
62. Томашпольский Ю. Я. и др. — Кристаллография, 1975, т. 20, вып. 1, с. 194—196.
63. Томашпольский Ю. Я., Севостьянов М. А. — Там же, 1974, т. 13, в. 5, с. 1040—1046.
64. Томашпольский Ю. Я., Платонов Г. Л. Сегнетоэлектрические пленки сложных окислов металлов. М., Металлургия, 1978. 200 с.
65. Tomashpolsky Yu. Ya., Sevostianov M. A., Lubnin E. N. — In: Proceed of XY Czech. Conference on Electron Microscopy, Prague, 1977, 22—26 August. Prague, Czech. Academy of Science, 1977, p. 643—645.
66. Томашпольский Ю. Я., Севостьянов М. А. — Кристаллография, 1978, т. 23, в. 2, с. 439—441.
67. Севостьянов М. А., Томашпольский Ю. Я. — Там же, 1979, т. 24, вып. 1, с. 197—201.
68. Tomashpolsky Yu. Ya., Sevostianov M. A. — J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1979, v. 4, p. 523—533; Ferroelectrics, 1980, v. 29, № 1—2, p. 87.
69. Томашпольский Ю. Я. и др. — В кн.: Материалы 6 Международного конгресса по росту кристаллов. Москва, 10—16 сент. 1980. М., Изд-во АН СССР, 1980, с. 173.
70. Миркин А. Е. Томашпольский Ю. Я. — Зав. лаб., 1978, т. 44, № 8, с. 962—963.
71. Томашпольский Ю. Я. и др. — Электронная техника, Сер. матер., 1976, в. 2, с. 71—74.
72. Aberdam D., Bouchet G., Ducros P. — Surf. Sci., 1971, v. 27, p. 559—570.
73. Tomashpolsky Yu. Ya., Lubnin E. N., Kolotyrkin I. Ya. — J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1979, v. 4, № 6, p. 665—673.
74. Томашпольский Ю. Я. — Изв. АН СССР, Сер. неорг. матер., 1972, т. 8, № 8, с. 1441—1450; 1975, т. 11, № 10, с. 1899, 1900.
75. Okade A. — J. Appl. Phys., 1978, v. 49, № 8, p. 4495—4499.
76. Томашпольский Ю. Я. — Физика твердого тела, 1976, т. 18, с. 1723—1725.
77. Томашпольский Ю. Я., Лубнин Е. Н., Севостьянов М. А. — Кристаллография, 1977, т. 22, в. 3, с. 579—585; 1978, т. 23, в. 5, с. 1017—1021.
78. Tomashpolsky Yu. Ya., Lubnin E. N., Sevostianov M. A. — Ferroelectrics, 1978, v. 22, p. 785—786.
79. Томашпольский Ю. Я., Лубнин Е. Н., Колотыркин И. Я. — Физика твердого тела, 1979, т. 21, с. 2838—2840.

## ELECTRON MICROPROBE METHODS IN STUDIES OF SURFACES AND THIN FILMS

*Yu. Ya. Tomashpolsky*

Summary

The review is devoted to the principles of electron microprobe techniques and its potentialities in surface studies of atomic, electron and crystalline structures and chemical composition.

These methods are characterized by many advantages, such as data acquisition in both visual and analytical form, high sensitivity, the possibility of analysing highly localized small volumes of the substance under investigation, availability of simple and unexpensive electron beam sources.

Mechanizms of the electron beam effects on substances and various kinds of secondary radiation are considered. The basic scheme of an electron microprobe instrument is given together with the fundamental characteristics of specific methods, e. g. transmission and scanning electron microscopy, electron diffraction, X-ray and Auger electron spectroscopy.

Much attention is paid to the electron microprobe applications, primarily in physical chemistry (catalysis, corrosion, adsorbtion), and also in material science and electron technology.

## ОБЩАЯ ТЕМАТИКА ЕЖЕГОДНИКА

1. Методология.
2. Химическая термодинамика.
3. Квантовая химия.
4. Строение молекул. Химическая связь.
5. Кристаллохимия.
6. Жидкое состояние, теория растворов.
7. Физико-химия дисперсных систем.
8. Поверхностные явления.
9. Химическая кинетика, включая элементарные процессы.
10. Катализ.
11. Электрохимия, коррозия металлов.
12. Фотохимия, лазерохимия, радиационная химия, плазмохимия.
13. Физическая органическая химия.
14. Физико-химия полимеров и процессов полимеризации.
15. Биофизическая химия.
16. Физико-химические основы химической технологии.
17. Физико-химические аспекты охраны окружающей среды.
18. Методы физико-химических исследований.


ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Современные проблемы
1982

под общей ред. акад.
Я. М. Колотыркина

Редактор
Г. И. БЕЛАН
Художник
Е. В. БЕКЕТОВ
Художественный редактор
Н. В. НОСОВ
Технический редактор
Л. И. БОГДАНОВА
Корректор
О. Е. ИВАНИЦКАЯ

ИБ № 1551

Сдано в наб. 06.09.82.
Подп. в печ. 26.11.82. Т-21336.
Формат бумаги 60×90[1]/16.
Бумага тип. № 2.
Гарнитура литературная.
Печать высокая.
Усл. печ. л. 15,5.
Усл. кр.-отт. 15,5.
Уч.-изд. л. 17,35.
Тираж 4300 экз.
Зак. № 524. Цена 2 р. 80 к.
Изд. № 2509.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной [illegible] 113105, Москва